



**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**  
**Facultad de Ciencias Químicas**

Centro de Química del ICUAP  
Laboratorio de Adsorción y cromatografía

“Síntesis de *composite* polímero de  $\beta$ -ciclodextrina/ZnO para la  
fotodegradación de diclofenaco”

Tesis para obtener el título de:  
LICENCIADA EN QUÍMICA

Presenta:  
Aime Hernández Pérez

Directora: Dra. Lidia Esmeralda García Díaz  
Codirector: Dr. Erick Ramírez Zenteno



“Mirad y ved que el árbol de la sabiduría –del cual conviene que el hombre sea instruido–  
echa raíces en el corazón y tanto se eleva que por la boca tiene que sacar el fruto”

La Perriere, G. (1553). *Morosophie*.

### **Agradecimientos.**

A la Dra. Lidia Esmeralda García Díaz, por su guía constante y por ser un pilar fundamental en el desarrollo de este proyecto.

A la Dra. María de la Paz Elizalde González por brindarme la oportunidad de aprender dentro del laboratorio.

Al Dr. Erick Ramírez Zenteno, por su acompañamiento, orientación y valiosas enseñanzas, así como por su guía constante, que fueron clave para mi formación.

A mis compañeros y al personal del laboratorio, por su colaboración, apoyo y compañerismo a lo largo de esta etapa.

### **A los integrantes de la comisión revisora y miembros del jurado.**

A la Dra. Adriana Hernández Calva, por su conocimiento, tiempo y dedicación en las correcciones a este trabajo.

A la Dra. Edith Alejandra Álvarez Aguiñaga por su conocimiento, tiempo y dedicación en las correcciones a este trabajo.

A la Dra. Lidia Meléndez Balbuena por su conocimiento, tiempo y dedicación en las correcciones a este trabajo.

## Resumen

Los medicamentos como el diclofenaco al ser desechados generan contaminantes difíciles de eliminar mediante algunos tratamientos tradicionales, es así como se busca lograr el tratamiento de estos contaminantes con la implementación de fotocátalisis para remover los residuos farmacéuticos de los cuerpos de agua. Los resultados sugieren que el tratamiento es eficiente en la remoción a partir de la síntesis de un composito de polímero de  $\beta$ -ciclodextrina y  $\text{TiO}_2$ . Desarrollar nuevos productos a base de óxidos metálicos ha aumentado significativamente la efectividad del proceso y ha permitido reducir los costes, posicionando estos métodos de forma muy competitiva en el mercado. El desarrollo de nuevos materiales de  $\text{ZnO}$  aportan un nuevo escenario de desarrollo industrial para sus distintos usos.

## Índice

<b>RESUMEN</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>ANTECEDENTES</b> .....	<b>2</b>
CONTAMINANTES EMERGENTES. ....	2
DICLOFENACO SÓDICO COMO CONTAMINANTE EMERGENTE. ....	2
<b>CONTAMINACIÓN AMBIENTAL Y TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES</b> .....	<b>5</b>
TRATAMIENTO POR ADSORCIÓN. ....	5
ESTRUCTURA DE LAS CICLODEXTRINAS Y FUNCIÓN COMO ADSORBENTES. ....	6
COMPLEJOS DE INCLUSIÓN. ....	7
USO DE CICLODEXTRINAS PARA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES. ....	8
<b>FOTOCATÁLISIS</b> .....	<b>9</b>
MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS. ....	10
<b>DERIVADOS DE CICLODEXTRINAS PARA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES</b> .....	<b>11</b>
REMOCIÓN DE MICRO CONTAMINANTES ORGÁNICOS DEL AGUA. ....	11
SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE ESFERAS JERÁRQUICAS DE TiO <sub>2</sub> RECUBIERTAS CON CICLODEXTRINA PARA FOTOCATÁLISIS.....	11
FOTOCATALIZADORES DE TiO <sub>2</sub> RECUBIERTOS CON POLÍMERO DE CICLODEXTRINA FLUORADO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	12
<b>JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO</b> .....	<b>12</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>14</b>
<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>15</b>
<b>MATERIAL Y REACTIVOS</b> .....	<b>16</b>
SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO DE 2-(HIDROXIPROPIL)-B-CICLODEXTRINA Y TETRAFLUOROTEREFALONITRILLO (P-CDTFN). ....	<b>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.</b>
ANÁLISIS DE RECUPERACIÓN DE AGUA DEL COPOLÍMERO P-CDTFN.....	17
SÍNTESIS DEL COMPOSITO P-CDTFN/ZNO.....	18
ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN DE DS.....	18

ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE DICLOFENACO SÓDICO POR EL COPOLÍMERO P-CDTFN. **¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

ESTUDIOS DE FOTOCATÁLISIS DE DICLOFENACO SÓDICO. ....	20
Fotodegradación del DS con ZnO. ....	20
FOTODEGRADACIÓN DEL DS POR EL COMPOSITO P-CDTFN/ZNO. ....	20
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....</b>	<b>21</b>
ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA DEL COPOLÍMERO P-CDTFN. ....	22
ANÁLISIS DE RECUPERACIÓN DE AGUA. ....	24
DIFRACCIÓN DE RAYOS X. ....	25
<b>ADSORCIÓN DE DS. ....</b>	<b>26</b>
CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE DS. ....	26
EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES CON EL COPOLÍMERO P-CDTFN. ....	28
ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE DS EN EL COPOLÍMERO P-CDTFN. ....	29
<b>DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE DS. ....</b>	<b>31</b>
<b>CONCLUSIONES. ....</b>	<b>33</b>
<b>REFERENCIAS. ....</b>	<b>34</b>
ANEXO A. ....	37
ANEXO B. ....	38
ANEXO C. ....	38
ANEXO D. ....	39

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Propiedades físicas y químicas del DS. ....	3
<b>Tabla 2.</b> Solventes utilizados para lavado de polímero.....	17
<b>Tabla 3.</b> Pruebas De Solubilidad del copolímero P-CDTFN. ....	21
<b>Tabla 4.</b> Asignación de bandas en el espectro FTIR-ATR del copolímero P-CDTFN. ....	22
<b>Tabla 5.</b> Análisis de recuperación de agua del copolímero P-CDTFN. ....	24
<b>Tabla 6.</b> Ecuaciones y parámetros de cinética de adsorción del copolímero P-CDTFN ajustados al modelo de PPO y PSO.....	27
<b>Tabla 7.</b> Parámetros de ajuste a las diferentes ecuaciones de isothermas de adsorción. ....	30
<b>Tabla 8.</b> Parámetros del ajuste no lineal de los datos cinéticos de descomposición fotocatalítica de DS.....	32

## Índice de Figuras.

<b>Figura 1.</b> Estructura química del diclofenaco sódico.....	3
<b>Figura 2.</b> Esquema del proceso de adsorción.....	6
<b>Figura 3.</b> Enlace $\alpha$ (1-4) de glucopiranososa. ....	6
<b>Figura 4.</b> Estructura de las ciclodextrinas.....	7
<b>Figura 5.</b> Formación de Complejo de inclusión. ....	8
<b>Figura 6.</b> Proceso de fotocátalisis[18]. ....	10
<b>Figura 7.</b> Esquema general de trabajo. ....	15
<b>Figura 8.</b> Síntesis del copolímero basado en 2-hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina y Tetrafluorotereftalonitrilo (TFN). ....	16
<b>Figura 9.</b> Espectros FTIR-ATR de: TFN, P-CDTFN y 2-HP- $\beta$ -CD.....	23
<b>Figura 10.</b> Espectros normalizados FTIR-ATR del copolímero hidratado y seco.....	24
<b>Figura 11.</b> Difractograma de a) el copolímero P-CDTFN b) material composito P-CDTFN/ZnO y c) simulado del ZnO. ....	26
<b>Figura 12.</b> Cinética de adsorción de DS en el copolímero P-CDTFN, datos ajustados a ecuaciones cinéticas. ....	27
<b>Figura 13.</b> Eficiencia de eliminación de DS por adsorción en el copolímero P-CDTFN.....	28
<b>Figura 14.</b> Isotherma de adsorción de diclofenaco en el copolímero P-CDTFN. Ajuste a diferentes ecuaciones de adsorción.....	29
<b>Figura 15.</b> Fotocatálisis de DS: a) utilizando ZnO y b) utilizando el composito P-CDTFN/ZnO, con el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood.....	31

## Abreviaturas

ATR	Reflectancia total atenuada
AOPs	Procesos de oxidación avanzada
COPs	Contaminantes orgánicos persistentes
CE	Contaminantes emergentes
2-HP- $\beta$ -CD	2 hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina
$M_{hum}$	Masa en gramos de P-CDTFN húmedo
$M_{sec}$	Masa en gramos de P-CDTFN seco
TFN	Tetrafluorotereftalonitrilo
DS	diclofenaco sódico
ROS	Especies reactivas de oxígeno
CD	Ciclodextrina
$\beta$ -CD	$\beta$ -ciclodextrina
PPO	Pseudo primer orden
PSO	Pseudo segundo orden
FTIR	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier
rpm	Revoluciones por minuto
k	Constante de velocidad
R <sup>2</sup>	Coefficiente de correlación
CDP	Polímero de ciclodextrina fluorado
TFN	Tetrafluorotereftalonitrilo
P-CDTFN	Copolimero de 2(hidroxipropil)- $\beta$ -ciclodextrina y tetrafluorotereftalonitrilo
THF	Tetrahidrofurano
DCM	Diclorometano
ACN	Acetonitrilo
P-CDP	Polímero poroso de ciclodextrina
NP-CDP	Polímero de ciclodextrina no poroso
TiO <sub>2</sub> -HS	Dióxido de titanio de alta superficie
CD-TiO <sub>2</sub> -HS	Dióxido de titanio de alta superficie funcionalizado con ciclodextrina

## Introducción

Los medicamentos utilizados en el tratamiento del COVID-19 incluyen analgésicos como paracetamol, antibióticos como azitromicina, antiinflamatorios no esteroideos como dexametasona, diclofenaco sódico e ibuprofeno, así como antivirales. Principalmente, se emplearon analgésicos y medicamentos antiinflamatorios no esteroideos para tratar los síntomas como fiebre, dolor corporal que se manifestaban al contraer COVID-19 [1].

Los fármacos y sus metabolitos se liberan predominantemente en el agua residual a través de diversas fuentes, siendo la más significativa la descarga de efluentes de la industria farmacéutica, hospitales y alcantarillado doméstico. La protección de los ecosistemas marinos presenta un desafío que se pretende abordar mediante la investigación de la presencia de estos compuestos y sus posibles efectos tóxicos en la salud humana y los ecosistemas marinos, así como para desarrollar estrategias efectivas de eliminación de estas sustancias contaminantes.

Estos medicamentos son catalogados como contaminantes emergentes (CE) debido a los efectos perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. La pandemia de COVID-19 no solo sometió a prueba el sistema sanitario del mundo, sino también la capacidad de respuesta ante una emergencia. Es crucial priorizar la investigación ambiental, debido al aumento en la producción y concentración de fármacos que provocan la contaminación de aguas superficiales y subterráneas.[1].

En este trabajo se presenta la síntesis de nuevos materiales para la remoción de diclofenaco sódico (DS) en solución acuosa. Se sintetizó un polímero poroso de 2-hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina (2-HP- $\beta$ -CD) a través de una reacción de sustitución nucleofílica aromática entre la 2-HP- $\beta$ -CD y el tetrafluorotereftalonitrilo (TFN). Luego, se unió la 2-HP- $\beta$ -CD con ZnO mediante un enlace covalente, lo que dio lugar a un compuesto. El recubrimiento aumentó significativamente la actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes como el diclofenaco sódico.

## Antecedentes

### Contaminantes emergentes.

Los contaminantes emergentes son sustancias antropogénicas que se encuentran frecuentemente en los cuerpos de agua, su origen puede deberse a diversas fuentes como la industria farmacéutica. También, se debe al agua residual urbana que contiene desechos de cuidado personal y productos de limpieza.

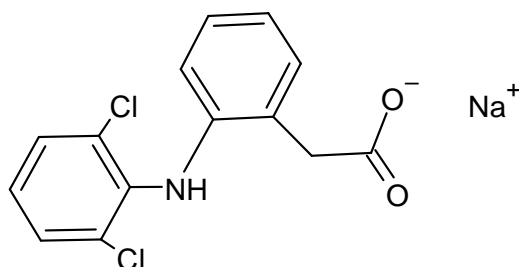
Como consecuencia estos residuos se han convertido en un motivo creciente de preocupación, pues significa un riesgo a la salud del hombre y el medio ambiente. Algunas investigaciones señalan la identificación y acumulación biológica de distintos productos farmacéuticos en peces y organismos acuáticos, incluso en algunas especies de buitres y ostras, ya que estos contaminantes emergentes pueden acumularse en el medio acuático y la biota[3].

Al tratarse de sustancias con diferentes orígenes y composición química, se dispone de escasa información sobre el impacto que pueden tener en el medio ambiente, en los seres humanos y en los organismos acuáticos. En general, los CE no están regulados a nivel nacional en lo que respecta a estándares ambientales o criterios de calidad del agua. Se calcula que anualmente se liberan 713 541 toneladas de químicos tóxicos al medio ambiente. Las normativas existentes son muy limitadas, lo que resulta en un control deficiente de estos contaminantes presentes en el agua.

### Diclofenaco sódico como contaminante emergente.

El diclofenaco sódico (DS) es un derivado del ácido fenilacético, es un agente analgésico no esteroideo utilizado para tratar el dolor musculo esquelético una afección común que afecta todas las edades. Al iniciar cualquier tratamiento es crucial realizar un diagnóstico preciso del dolor, teniendo en cuenta el historial clínico, examen físico, edad, el género y la cultura del paciente. Hasta el momento, el DS junto con el paracetamol, continúan siendo uno de los antiinflamatorios no esteroideos más utilizados a nivel mundial [4]. Su estructura

química incluye un grupo ácido fenilacético, un grupo amino secundario y un anillo fenilo, cuyas dos posiciones orto están ocupadas por átomos de cloro (Figura 1), estos causan una torsión máxima del anillo fenilo y algunas de sus propiedades fisicoquímicas más relevantes se presentan en la Tabla 1.



**Figura 1.** Estructura química del diclofenaco sódico.

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas del DS.

<b>Diclofenaco sódico</b>	
Propiedades físicas	Sólido cristalino blanco o blanquecino, inodoro, ligeramente higroscópico.
Peso molecular	318.13 g/mol
Formula química	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> Na
Solubilidad	Poco soluble en agua; muy soluble en metanol y etanol; ligeramente soluble en acetona.
Punto de descomposición	283 - 285 °C

El DS ha sido detectado en los cuerpos de agua de todo el mundo, generalmente suelen llegar al ecosistema a través del sistema de agua residual. La eliminación de este compuesto depende de la tecnología utilizada, su presencia se ve agravada por las elevadas concentraciones atribuibles al considerable consumo humano y veterinario. En ocasiones el sistema de tratamiento no logra eliminar por completo sustancias químicas tóxicas como cromo, plomo, virus, bacterias, algas y CE como fármacos, pesticidas y hormonas, ya que en algunos casos los sistemas son inadecuados o ineficientes. No obstante, no se dispone de

información que aborde la problemática actual que enfrentamos después de la pandemia de COVID-19.

Después de su consumo, el DS y sus metabolitos son excretados y terminan en las aguas residuales, en sus formas libres como 4'-hidroxiclofenaco, 5'-hidroxiclofenaco, 3'-hidroxiclofenaco, 4',5'-dihidroxiclofenaco y en formas conjugadas con glucurónido. Los metabolitos del diclofenaco se forman tanto por el consumo del fármaco como por la degradación abiótica como la fotodegradación [5].

El DS ha demostrado tener efectos tóxicos agudos y crónicos en organismos acuáticos, como algas, crustáceos, peces y moluscos, incluso a concentraciones ambientales bajas [6],[7],[1]. Aunque la toxicidad de los metabolitos del diclofenaco en el medio ambiente no está bien estudiada y requiere más investigación, se ha observado que, en varios organismos acuáticos, como la trucha arco iris, este fármaco interfiere con funciones bioquímicas y provoca daños en los tejidos musculares. En suelos con alto contenido de materia orgánica, el DS se adsorbe y muestra resistencia a la degradación.

Una vez que el DS es absorbido por organismos acuáticos como los peces, es cuando ocurren los procesos de biotransformación, como la metilación, dentro de sus cuerpos, dando lugar al metabolito DCF-M310.03. Esta biotransformación da lugar a metabolitos más bioacumulables y tóxicos. El metabolito DCF-M310.03 es un éster metílico de diclofenaco, lo que significa que la estructura original del diclofenaco ha sido modificada por la adición de un grupo metilo (-CH<sub>3</sub>) [6].

La biotransformación juega un papel crucial en regular la acumulación y toxicidad de compuestos orgánicos en organismos. Sin embargo, los mecanismos de biotransformación son generalmente poco entendidos para CE como los fármacos.

## Contaminación ambiental y tratamiento de aguas residuales.

### Tratamiento por adsorción.

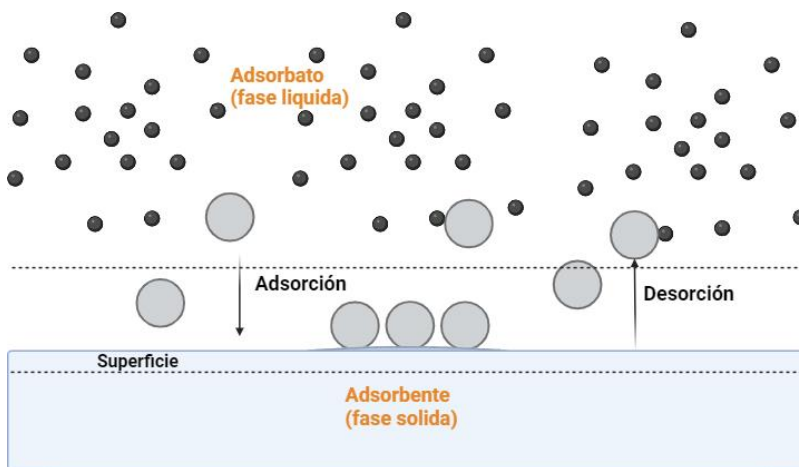
La contaminación ambiental ha aumentado drásticamente debido al crecimiento de la población, la industrialización y el desarrollo urbano. Esto ha llevado a una baja de la calidad del agua. Las principales fuentes de contaminación del agua son las actividades industriales, agrícolas y domésticas. Liberan metales pesados, tintes sintéticos y otros químicos tóxicos en el medio ambiente acuático. La adsorción es uno de los métodos más eficientes, prometedores y ampliamente utilizados, debido a su facilidad y viabilidad económica. Puede eliminar diversos tipos de contaminantes, se han estudiado y examinado muchos materiales naturales, residuos industriales y materiales sintéticos para su capacidad de eliminar contaminantes del agua [8]

La adsorción es un fenómeno superficial, implica la adherencia de un fluido multicomponente a la superficie de un adsorbente sólido, estableciendo interacciones físicas o químicas. Para una comprensión completa de este proceso, se realizan estudios termodinámicos y cinéticos. Estos incluyen la estructura y dinámica de los componentes por separado y en interacción [9].

La adsorción es un proceso de separación en el que las moléculas de un líquido (adsorbato) se adhieren a la superficie de un sólido poroso llamado adsorbente (Figura 2). La adsorción del adsorbato es sobre los sitios activos en la superficie interna o externa del adsorbente.

Existen dos tipos principales de adsorción:

- Adsorción física o fisorción: Se produce por fuerzas intermoleculares débiles como las de Van der Waals. No requiere energía de activación.
- Adsorción química o quimisorción: Implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que requiere energía de activación mayor.

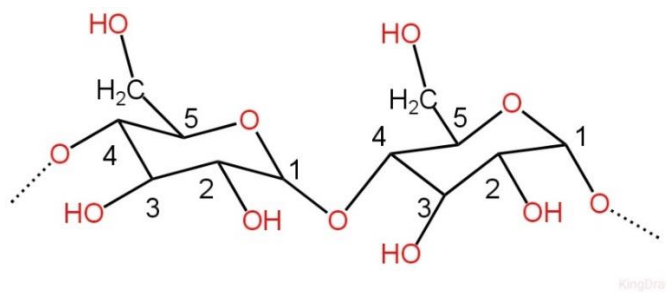


**Figura 2.** Esquema del proceso de adsorción.

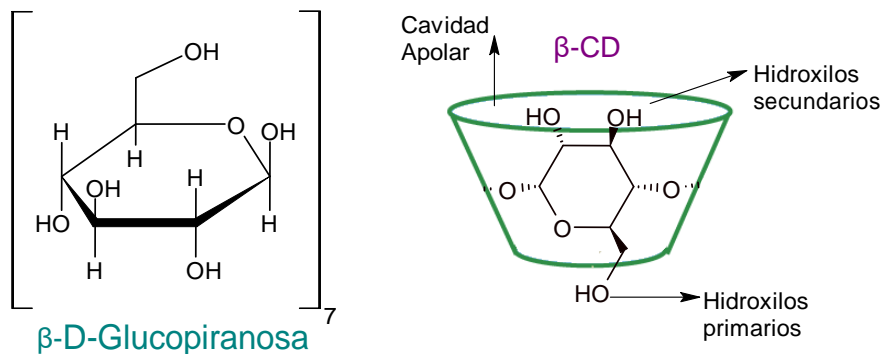
### Estructura de las ciclodextrinas y función como adsorbentes.

Las ciclodextrinas fueron descubiertas en 1891 por el químico alemán Villiers, aunque no fue hasta 1935 que Freudenberg las estudió en profundidad y les dio el nombre de "dextrinas de Schardinger" [10].

Las ciclodextrinas (CD) son carbohidratos cíclicos formados por moléculas de glucosa unidas por enlaces glucosídicos 1-4 (Figura 3). Existen tres tipos principales de dextrinas nombradas en función del número de moléculas de glucosa:  $\alpha$ -CD (6 moléculas),  $\beta$ -CD (7 moléculas),  $\gamma$ -CD (8 moléculas). Estas CD tienen forma de cono, su estructura forma una especie de celda, debido a la disposición de los grupos hidroxilos que lo conforman una cavidad hidrofóbica dimensionalmente estable capaz de encapsular otras moléculas (Figura 4).



**Figura 3.** Enlace  $\alpha$  (1-4) de glucopiranososa.

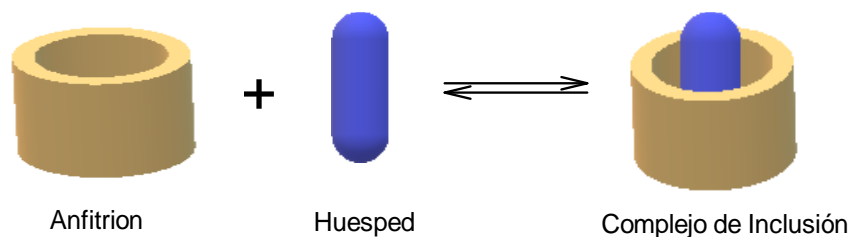


**Figura 4.** Estructura de las ciclodextrinas.

Sus notables propiedades de encapsulación establecen una relación de tipo “anfitrión-huésped” que puede modificar y/o mejorar las características físicas, químicas y biológicas de la molécula huésped, tienen aplicaciones en la industria alimenticia, cosmética, textil y farmacéutica [11]. Aunque la cavidad parece esférica, en realidad es como un embudo ya que los oxígenos glucosídicos de los grupos hidroxilo primarios en un borde y grupos hidroxilos secundarios en el otro borde sobresalen. Además, los enlaces de hidrógeno en el borde hidroxilo secundario de la  $\beta$ -ciclodextrina le confieren rigidez estructural y también se le atribuye su baja solubilidad [12]. Las ciclodextrinas son empleadas industrialmente, en general se usan para mejorar las características de un producto terminado.

### Complejos de Inclusión.

La cavidad de la CD tiene forma de embudo o reloj de arena, capaz de alojar moléculas orgánicas de tamaños similares formando complejos de inclusión. Las fuerzas impulsoras de la formación de complejos son las interacciones de Van der Waals y de puentes hidrógeno. Los enlaces glucosídicos unen las moléculas formando un anillo, capaz de alojar moléculas orgánicas formando complejos de inclusión como se observa en la Figura 5, la estabilidad del complejo depende del ajuste geométrico entre huésped y anfitrión, así como de la formación de enlaces no covalentes.



**Figura 5.** Formación de Complejo de inclusión.

La molécula huésped cerca a la CD, causa que las moléculas de agua retenidas en la cavidad apolar se escapen, disminuyen las interacciones de Van der Waals y los enlaces de hidrógeno. Cuando la molécula de agua sale de la cavidad para ser reemplazada por una molécula huésped más hidrofóbica, las interacciones de Van der Waals que las moléculas de agua tenían con la CD se rompen. El complejo formado se estabiliza mediante fuerzas ya mencionadas y las moléculas de agua expulsadas se reagrupan y forman nuevos enlaces de hidrógeno entre ellas.

#### Uso de ciclodextrinas para remoción de contaminantes.

Los CE no están sujetos a regulaciones en materia ambiental, de calidad del agua y de aguas residuales a nivel nacional, no se les realiza un seguimiento de manera regular. Por ende, la información disponible sobre estos contaminantes se basa principalmente en datos de investigaciones y vigilancia. Dentro de estas investigaciones, se busca encontrar una solución eficiente para la eliminación de micro contaminantes orgánicos del agua, asegurando así la protección del medio ambiente. Entre los diferentes métodos de purificación, está la ósmosis inversa, la destilación, la filtración, la precipitación, la coagulación, los procesos de oxidación, la floculación por coagulación, la adsorción, la electrodiálisis y la electrólisis, no son completamente aplicables para eliminar todos los tipos de contaminantes. No solo se trata del método en sí, sino también del material adsorbente utilizado. En la actualidad, los materiales poliméricos son muy comunes para la purificación de aguas contaminadas [14].

El principal factor para evaluar el rendimiento de un adsorbente y asegurar su eficiencia es considerar su capacidad máxima de adsorción, así como su velocidad y selectividad de adsorción. Los materiales porosos con grupos funcionales como hidroxilo, amina y grupo carboxilo proporcionan al material una mayor selectividad para la adsorción.

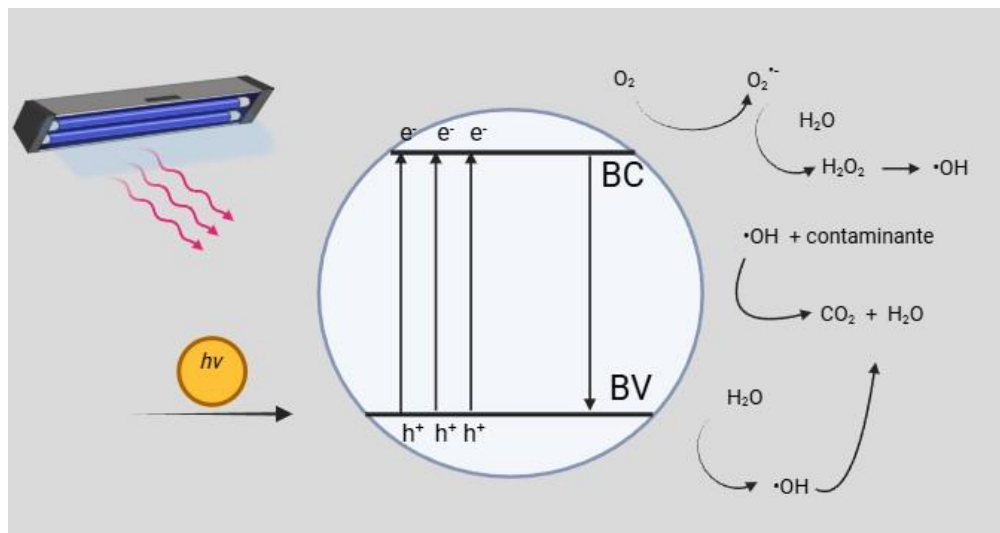
Utilizando un polímero a base de  $\beta$ -ciclodextrina para la remediación de aguas residuales mediante métodos de cinética de adsorción, la base principal de este proceso es a partir de la formación de complejos de inclusión. Las ciclodextrinas permiten formar complejos de inclusión al ser una molécula con una cavidad hidrofóbica en su interior. El contaminante queda atrapado en la cavidad hidrofóbica debido a que su tamaño de anillo es el adecuado para muchas moléculas orgánicas [15]. Además, la formación de estos complejos depende de factores como el tamaño y ajuste geométrico entre la molécula huésped y la cavidad de la ciclodextrina, así como las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas de ambas moléculas. Los complejos de inclusión son más fáciles de transportar y de eliminar de los suelos y aguas contaminadas.

### Fotocatálisis.

La fotocatalisis es la aceleración de una reacción catalítica en la presencia de luz, implica el uso de un semiconductor que actúa como fotocatalizador para inducir reacciones químicas cuando está iluminado, algunos fotocatalizadores más comunes son  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc. Este proceso es efectivo para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua. Es un proceso de oxidación avanzada que puede degradar una amplia gama de contaminantes orgánicos e incluso desinfectar bacterias y virus. Esto lo hace muy útil para tratar aguas residuales y efluentes industriales [16].

## Mecanismo de la fotocatalisis.

La fotocatalisis se realiza por reacciones redox causadas por los electrones y huecos ( $e^-/h^+$ ) fotoinducidos generados en las superficies heterogéneas sólidas de los fotocatalizadores (Figura 6). Durante este proceso se generan varias especies reactivas de oxígeno (ERO), que se están involucradas en las reacciones de oxidación y reducción en la fotocatalisis. Estas especies reactivas de oxígeno son: anión radical super óxido ( $\bullet O_2^-$ ), peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), oxígeno singlete ( $^1O_2$ ) y radical hidroxilo ( $\bullet OH$ )[17].



**Figura 6.** Proceso de fotocatalisis[18].

La eficiencia de la degradación fotoinducida varía según el tipo de semiconductor (fotocatalizador) utilizado y las condiciones de la solución empleadas. Se han desarrollado nuevos materiales innovadores a base de semiconductores, como el ZnO, que aumentan la eficiencia del proceso. La fotocatalisis se ha reconocido como útil debido a sus funciones de remediación ambiental.

## Derivados de ciclodextrinas para remoción de contaminantes.

### Remoción de micro contaminantes orgánicos del agua.

Los carbones activados son los adsorbentes más utilizados, pero tienen deficiencias como una lenta adsorción (horas) y una pobre eliminación. Los polímeros de  $\beta$ -ciclodextrina son de interés para la eliminación debido a su bajo costo y capacidad de formar complejos de inclusión con los contaminantes. Se ha reportado la síntesis de un polímero de  $\beta$ -ciclodextrina y TFN mesoporoso de alta área superficial (35-263 m<sup>2</sup>/g). En ese trabajo se estudió la eliminación rápida de bisfenol A (BPA) con el P-CDP que eliminó el 95% de la capacidad de equilibrio de bisfenol A en 10 segundos frente a 30 minutos para el polímero no poroso. La constante de velocidad aparente de segundo orden del P-CDP fue 15 veces mayor que la del mejor carbón activado estudiado. Se evaluó la cinética de adsorción del BPA por parte de los diferentes adsorbentes que se sintetizaron incluyendo el polímero P-CDP, se comparó la velocidad de adsorción de bisfenol A por P-CDP, NP-CDP y otros adsorbentes como carbones activados[19].

### Síntesis y propiedades de esferas jerárquicas de TiO<sub>2</sub> recubiertas con ciclodextrina para fotocatalisis.

Por otro lado, se sintetizaron esferas jerárquicas de TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-HS) mediante una reacción hidrotérmica de una sola etapa usando trietanolamina como agente directivo de estructura. Esto induce el crecimiento anisotrópico de nano hojas de TiO<sub>2</sub> que luego se autoorganizan en esferas de 3-5  $\mu$ m de diámetro. Se realizó el recubrimiento de las esferas de TiO<sub>2</sub>-HS con ciclodextrina carboximetilada (CD) mediante un enlace covalente Ti-O-C para dar lugar al compuesto CD-TiO<sub>2</sub>-HS. La CD representó el 20% en peso de las partículas recubiertas, según el análisis termogravimétrico. Mediante espectroscopia IR y XPS se confirmó el éxito del recubrimiento con CD. El recubrimiento con CD aumenta significativamente la actividad fotocatalítica para la degradación de BPA y otros contaminantes. Se alcanzó una eliminación del 90% de BPA en 1 h con CD-TiO<sub>2</sub>-HS frente a 2,5 h con TiO<sub>2</sub>-HS. La CD concentró el BPA y otros contaminantes hidrófobos cerca de los sitios fotocatalíticos, aumentando la

probabilidad de su oxidación. Los radicales hidroxilos son los principales oxidantes responsables de la degradación fotocatalítica. El tamaño microscópico de las partículas permite una fácil separación y recuperación con microfiltración de baja energía a través de una membrana de 11  $\mu\text{m}$ . El composito CD-TiO<sub>2</sub>-HS sintetizado es un fotocatalizador prometedor para la depuración de agua residual contaminada [20].

### Fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> recubiertos con polímero de ciclodextrina fluorado para el tratamiento de aguas residuales.

Se ha reportado la síntesis y caracterización de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> recubiertos con un polímero de ciclodextrina fluorado (CDP) para mejorar la estabilidad y la eficiencia en la degradación fotocatalítica de BPA en efluentes secundarios. La síntesis de CDP por condensación de  $\beta$ -ciclodextrina y TFN resulta en un polímero de ciclodextrina entrecruzado y unido covalentemente, con el cual se forma el composito CDP-TiO<sub>2</sub>. El anclaje del CDP a la superficie de microsferas jerárquicas de TiO<sub>2</sub> se realizó mediante un tratamiento con cianamida. También se evaluó la adsorción y degradación fotocatalítica de BPA, donde el CDP-TiO<sub>2</sub> muestra mayor capacidad de adsorción y eficiencia de degradación, especialmente en efluentes secundarios, en comparación con CD-TiO<sub>2</sub> [21].

### Justificación del proyecto.

La inserción del ZnO en un copolímero orgánico poroso como el P-CDTFN puede modular su actividad fotocatalítica sin comprometer la integridad estructural del material. Es a partir de procesos de oxidación avanzada (POAs) que utilizan fotocatalizadores como el ZnO o TiO<sub>2</sub> que se consideran una alternativa prometedora para la descomposición completa de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) y micro contaminantes, ya que se pueden utilizar como materiales fotocatalíticos para el tratamiento de aguas residuales. El copolímero poroso al acoplarse con el ZnO que es un semiconductor de bajo costo forma una unión favorable para la foto degradación al producir especies oxidantes debido a la inserción de un óxido metálico [22].

Su estabilidad térmica y química los hace adecuados para aplicaciones ambientales. Estas características hacen que los compositos de polímero/ZnO sean candidatos ideales para aplicaciones avanzadas de tratamiento de aguas, como procesos de oxidación avanzada (AOPs), donde se requiere una alta eficiencia fotocatalítica y estabilidad del material. [23]

Además de proporcionar una mayor afinidad al copolímero hacia contaminantes orgánicos, el recubrimiento del 2-HP- $\beta$ -CD con ZnO da lugar a cavidades hidrofóbicas que atrapan y concentran los contaminantes cerca de los sitios fotocatalíticos, mejorando su degradación. Los polímeros adsorbentes, como en este caso el P-CDTFN, aumentan la adsorción de los contaminantes en la superficie del fotocatalizador, que es el primer paso para su degradación. Los compositos del copolímero y ZnO demuestran que la tecnología puede abordar de manera eficiente los problemas relacionados con el agua potable. La eficiencia y multifuncionalidad de estos materiales los convierten en disoluciones a largo plazo para el tratamiento de aguas residuales [20].

## Objetivos

Estudiar la fotodegradación del diclofenaco por el *composito* de polímero de ciclodextrina/ZnO, en solución acuosa.

### 1. Metas

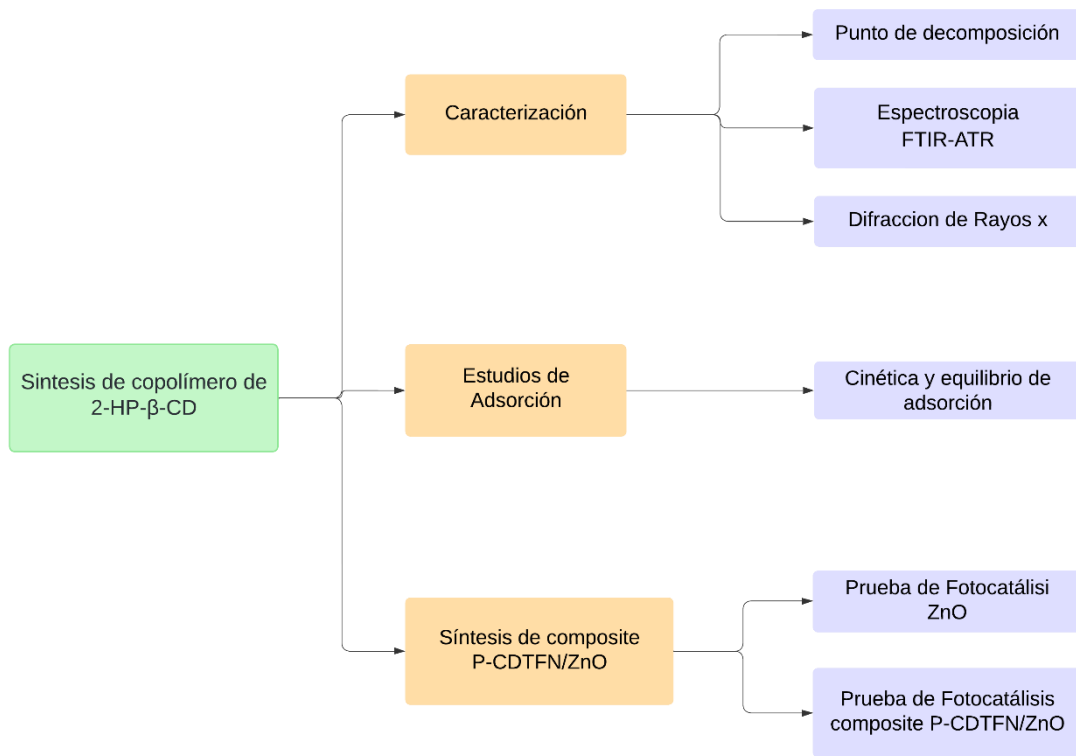
- Realizar la síntesis de un polímero de  $\beta$ -ciclodextrina.
- Caracterizar el polímero.
- Realizar la síntesis de un *composito* de polímero de  $\beta$ -ciclodextrina y ZnO.
- Caracterizar el *composito*.
- Estudiar la fotólisis del diclofenaco por espectrofotometría UV-Vis.
- Estudiar la fotodegradación de diclofenaco.

## Hipótesis

El *composito* sintetizado de polímero de 2-hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina y ZnO degradará por fotocatalisis al diclofenaco en solución acuosa.

## Metodología

En este capítulo se presentan y describen los procedimientos de la síntesis del polímero obtenido de la reacción entre 2-hidroxi-proil- $\beta$ -ciclodextrina (2-HP- $\beta$ -CD) y tetrafluorotereftalonitrilo (P-CDTFN), así como el *composito* de este polímero P-CDTFN con ZnO (Figura 7). Se detallan además los procedimientos para los estudios de adsorción de diclofenaco en disolución acuosa.



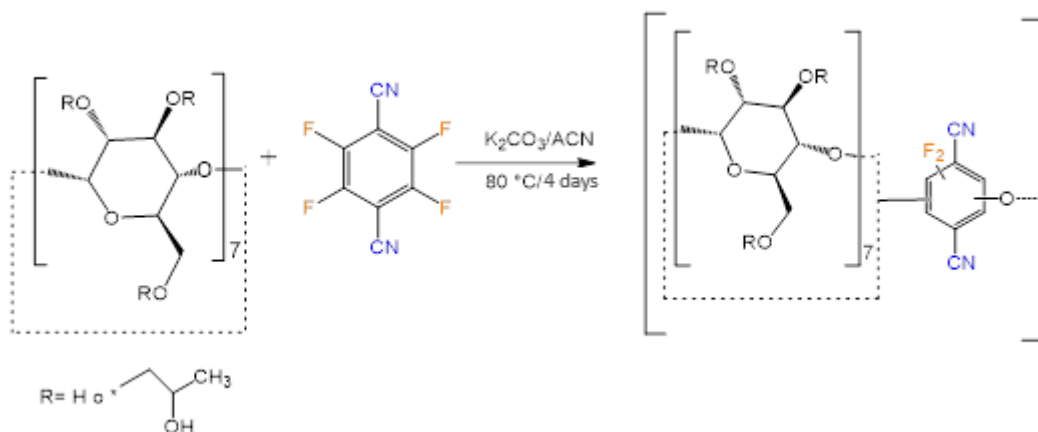
**Figura 7.**Esquema general de trabajo.

## Material y Reactivos

Para la síntesis del copolímero P-CDTFN y del composito P-CDTFN/ZnO se usaron los reactivos y los equipos que se muestran en los anexos A y B.

### Síntesis del copolímero de 2-(hidroxipropil)-β-ciclodextrina y tetrafluorotereftalonitrilo ) P-CDTFN)

En un matraz Schlenk de 25 ml se añadieron 9 mL de acetonitrilo, el disolvente se dejó una noche con sulfato de sodio para eliminar el exceso de humedad. Se conectó el matraz Schlenk a una manguera con flujo de N<sub>2</sub>. Se colocó un septum en la boca del matraz, en el cual se le inserto una aguja conectada a una segunda manguera con flujo de N<sub>2</sub> para permitir el flujo constante. Se burbujeó durante 30 minutos con agitación magnética a 500 rpm. Posteriormente se agregaron tres reactivos previamente pesados: 2-HP-β-CD 0.2056 g, TFN 0.10946 g y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.30143 g. Se procedió a calentar el sistema utilizando una parrilla y baño de aceite. La reacción fue monitoreada cada 10 minutos hasta llegar a los 71°C, manteniendo una atmósfera de nitrógeno constante. Una vez alcanzada la temperatura requerida, se selló y desconectó el matraz. La reacción representada en la Figura 8 se mantuvo en estas condiciones durante cuatro días. Se obtuvo un precipitado de color amarillo en el fondo del matraz.



**Figura 8.** Síntesis del copolímero basado en 2-hidroxipropil-β-ciclodextrina y Tetrafluorotereftalonitrilo (TFN).

El sólido se filtró a vacío, usando papel filtro Whatman de 2.5 µm, posteriormente, se lavó con acetonitrilo y con HCl 0.1 N. El ácido se usó para eliminar restos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de la reacción. Se añadió gota a gota hasta que dejó de formar espuma, es decir, hasta que ya no se liberó CO<sub>2</sub>, se secó al vacío por unos minutos y el sólido se transfirió a un vial donde se lavó nuevamente con acetonitrilo. Posteriormente, se lavó con agua desionizada por 15 min, 10 mL de THF durante 30 minutos y con 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> por 15 minutos como se muestra en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Solventes utilizados para lavado de polímero.

Solvente	Volumen (ml)	Repeticiones	Tiempo (min)
Agua desionizada	10	2	15
THF	10	2	30
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	15	1	15

El sólido se secó en la mufla a 100°C durante una noche. Al día siguiente, se pasó a un vial y se colocó en el desecador para eliminar humedad. Se obtuvo el copolímero P-CDTFN como un sólido de color blanco, con un punto de descomposición de 237 °C.

### Análisis de recuperación de agua del copolímero P-CDTFN.

Se colocaron 70 mg del copolímero P-CDTFN en agua desionizada durante 1 h y luego se filtró al vacío usando papel filtro de 2.5 µm. La recuperación de agua (como % porcentaje en peso) del polímero se determinó usando la siguiente ecuación:

$$\text{Recuperacion de agua} = \frac{M_{hum} - M_{seco}}{M_{seco}} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 1})$$

## Síntesis del composito P-CDTFN/ZnO.

En un matraz de bola de 50 ml se añadieron 50 mg del copolímero P-CDTFN, 100 mg de ZnO, 3 gotas de solución buffer a pH 6 de fosfato de sodio, 2 ml de cianamida y 12 ml de agua desionizada. Se conectó el matraz al sistema de reflujo. Se calentó a 90° C con agitación magnética a 500 rpm. La reacción se monitoreo cada 15 minutos hasta alcanzar la temperatura necesaria. La reacción se mantuvo en estas condiciones durante 6 horas, al final se obtuvo un precipitado de color blanco en el fondo del matraz (0.15210g, temperatura de descomposición 237°C).

## Estudio cinético de adsorción de DS.

La determinación de la concentración de diclofenaco en disolución se realizó por cromatografía de líquidos. Se utilizó el equipo HPLC Agilent 1260 Infinity II, con inyector automático y con detector UV-Vis de arreglo de diodos (DAD), usando la columna ZORBAX Eclipse XDB-C18 4.6 x 150mm, 5µm. Se utilizó un método isocrático, con un flujo de 1 mL/min, con una combinación de fase móvil de A: H<sub>2</sub>O con 0.2% de ácido fórmico (AF) y B: metanol (MeOH) con 0.2% de AF, en proporción 65:35 % v/v de metanol: agua. El tiempo de análisis fue de 15 minutos.

Para cuantificar la concentración de diclofenaco sódico (DS) adsorbido en los experimentos de cinética, se realizó una curva de calibración con 5 puntos: 1, 2, 4, 6, 8 y 10 ppm. Estas disoluciones se prepararon a partir de una solución stock de 20 ml a una concentración de 10 ppm, utilizando un volumen de 1 ml y agua destilada para aforar. Las diferentes concentraciones se inyectaron, posteriormente se integraron los picos correspondientes del cromatograma generado con detección a una longitud de onda de 284 nm. Después, se realizó el gráfico de las diferentes concentraciones frente al área de cada pico. También, se realizó el ajuste lineal por mínimos cuadrados, se determinó el coeficiente de correlación lineal R<sup>2</sup> y el valor de la pendiente.

En los experimentos de cinética de adsorción, se pesaron 70 mg del copolímero P-CDTFN, se colocaron en un frasco con 20 ml de disolución de DS a una concentración de 10 ppm. El

sistema permaneció en agitación de movimiento recíproco a 180 rpm y a una temperatura constante de 25°C. Se tomaron alícuotas en diferentes tiempos: 5, 15, 30, 60, 90, y 120 minutos, deteniendo completamente el experimento en el tiempo indicado y esperando 2 minutos entre cada medición para permitir que el sólido sedimentara. Luego, se tomó 1 ml de la solución con una jeringa y se transfirió a un tubo Eppendorf para centrifugar durante 15 minutos a 11200 rpm. Posteriormente, se tomó una alícuota de 0.3 ml con otra jeringa, siempre procurando tomar muestra del sobrenadante y evitando agitar el sedimento. Esta alícuota se colocó en un vial para su posterior análisis mediante cromatografía líquida.

Para calcular la cantidad adsorbida de diclofenaco por cada gramo de adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) se utilizó la ecuación:

$$q_e = (C_i - C_f) \times \frac{m}{V} \quad (\text{Ec. 2})$$

### Isoterma de adsorción de diclofenaco sódico por el copolímero P-CDTFN.

Para cuantificar la concentración de DS adsorbido, se realizó una curva de calibración con 6 puntos: 25, 50, 100, 150, 200 y 250 ppm. Estas disoluciones se prepararon a partir de una solución stock de diclofenaco a 250 ppm en 20 ml, utilizando un volumen de 1 ml y agua destilada para aforar. Se utilizó el mismo equipo, columna y condiciones de los experimentos de cinética de adsorción. Una vez obtenidos los cromatogramas, se realizó el gráfico de las diferentes concentraciones frente al área de cada pico. También, se realizó el ajuste lineal por mínimos cuadrados y se determinó el coeficiente de correlación lineal  $R^2$ . Para generar las isotermas de adsorción se prepararon 6 diferentes sistemas con las siguientes concentraciones de diclofenaco: 25, 50, 75, 100, 150 y 250 ppm, en 20 ml de disolución de diclofenaco con 10 mg de copolímero P-CDTFN, cada frasco se agitó por 30 minutos, el sistema permaneció en agitación a 180 rpm y a una temperatura constante de 25°C. Posteriormente, se tomó una alícuota con el procedimiento descrito previamente para determinar la concentración final por HPLC. La cantidad adsorbida en el equilibrio fue determinada mediante la Ec. 2.

## Estudios de fotocatalisis de diclofenaco sódico.

### Fotodegradación del DS con ZnO.

Se utilizó un fotorreactor con lámparas de luz UV-A de 365 nm de longitud de onda una celda de cuarzo. Se pesaron 10 mg de ZnO y se colocaron en un frasco con 20 ml de disolución de diclofenaco a una concentración de 25 ppm. Se realizó el ensayo de fotólisis del diclofenaco sódico utilizando un reactor con lámparas UV-Vis como una simulación a la luz solar.

Se tomaron alícuotas de 1 ml en diferentes tiempos: 5, 15, 30, 60, 90, y 120 minutos, deteniendo completamente el experimento en el tiempo indicado y esperando 2 minutos entre cada medición para permitir que el sólido sedimentara. Las alícuotas se tomaron con el procedimiento descrito previamente para determinar la concentración final por HPLC, en las mismas condiciones en las que se realizaron los experimentos de cinética de adsorción.

### Fotodegradación del DS por el composito P-CDTFN/ZnO.

Se pesaron 10 mg de composito P-CDTFN/ZnO y se pusieron en contacto con 20 ml de disolución de diclofenaco a una concentración de 25 ppm. Se realizó el ensayo de fotocatalisis del DS empleando un reactor con 6 lámparas UV-A con longitud de onda de 365 nm y 4 W de potencia. Se tomaron alícuotas de 1 ml en diferentes tiempos: 15, 30, 60, 90, 120 y 150 minutos, deteniendo completamente el experimento y con el procedimiento antes descrito para la toma de alícuotas y posterior análisis por HPLC.

## Resultados y Discusión.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización del copolímero P-CDTFN y composito P-CDTFN/ZnO mediante FTIR-ATR y rayos X de polvos. También se presentan los datos obtenidos de experimentos de adsorción de diclofenaco en copolímero P-CDTFN. Los datos obtenidos se ajustaron a ecuaciones cinéticas y de equilibrio de adsorción, mediante un ajuste no lineal. Finalmente se presentan los resultados obtenidos de la fotocatalisis del DS con el composito y ZnO.

Al determinar el punto de fusión del copolímero, (indicaron su) el compuesto descompone a 237 °C. en la Tabla 3 se muestran la pruebas de solubilidad del producto P-CDTFN en cuatro disolvente dados, ordenados del mayor a menor polaridad. Al observar si el compuesto se disuelve completamente, forma una suspensión o precipita.

**Tabla 3.** Pruebas De Solubilidad del copolímero P-CDTFN.

<b>Disolvente</b>	<b>Solubilidad</b>
Agua Destilada	Insoluble
ACN	Insoluble
THF	Insoluble
DCM	Insoluble

La baja solubilidad del producto concuerda con la formación de un producto de alto peso molecular menos soluble que las materias primas. Esta baja solubilidad de la 2-HP- $\beta$ -CD en agua se debe principalmente a su estructura molecular, específicamente a la presencia de los grupos hidroxilo dentro de la cavidad de la molécula. Los grupos hidroxilo son polares, pero la estructura cíclica y compacta hace que estos grupos no puedan interactuar eficazmente con las moléculas de agua, limitando así la solubilidad. También contribuye a la baja solubilidad intrínseca que hay una incompatibilidad entre la estructura hexagonal del agua y la simetría de siete miembros de la, 2-HP- $\beta$ -CD lo que dificulta la solubilización [20].

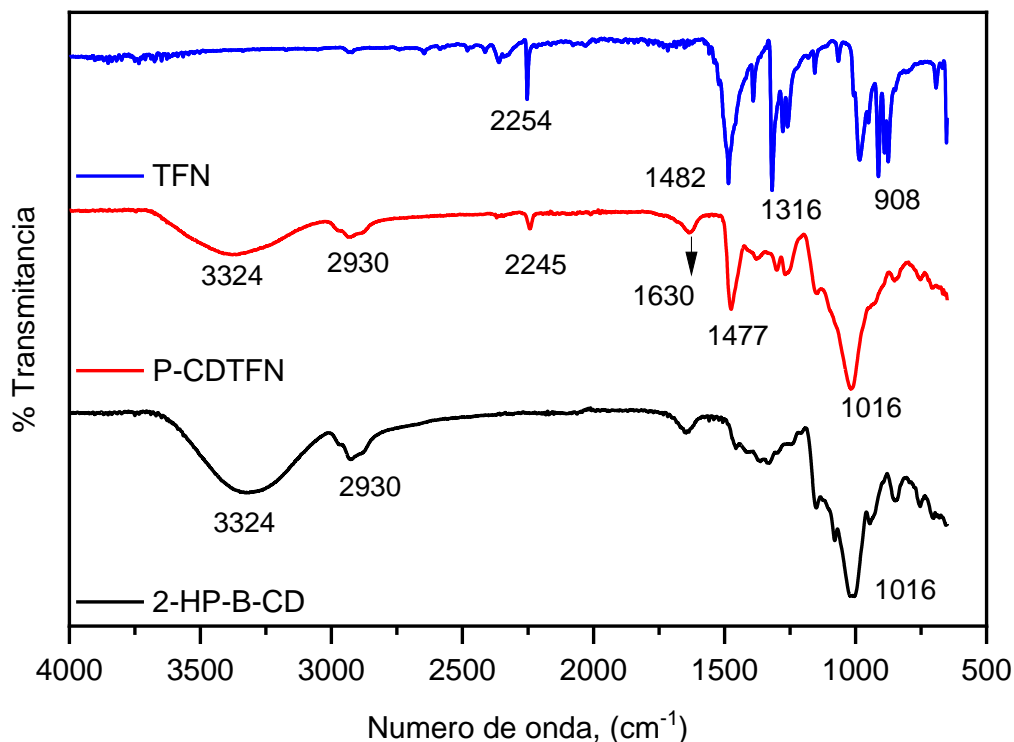
## Espectrofotometría Infrarroja del copolímero P-CDTFN.

El espectro infrarrojo del copolímero P-CDTFN (Figura 9) mostró una señal a  $2245\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento del triple enlace carbono nitrógeno  $\text{C}\equiv\text{N}$ , así como a  $1645\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de flexión del ángulo de enlace H-O-H. Los estiramientos de enlace C-F a  $1477\text{ cm}^{-1}$ , absorben a menor energía, en comparación con el espectro del tetrafluorotereftalonitrilo (TFN). Además, se observaron estiramientos O-H cerca de  $3367\text{ cm}^{-1}$ , estiramientos alifáticos C-H alrededor de  $2926\text{ cm}^{-1}$  y una señal intensa C-O a  $1011\text{ cm}^{-1}$ , que son características espectrales de la 2-HP- $\beta$ -CD (Tabla 4). La posición del grupo funcional  $\text{C}\equiv\text{N}$  es muy importante, ya que influye en la reactividad del compuesto y puede repercutir de manera directa [24], además prueba la incorporación del tetrafluorotereftalonitrilo en la cadena polimérica.

La presencia de los dos grupos nitrilo ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) en posición *para* del anillo aromático es crucial para la reactividad de este monómero. Al estar en posición *para*, los grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$  ayudan en reacciones de sustitución nucleofílica aromática con los grupos hidroxilo de la 2-HP- $\beta$ -CD. Esta reactividad permite la formación del copolímero, donde los grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$  actúan como puntos de entrecruzamiento entre las unidades del 2-HP- $\beta$ -CD. La posición *para* de los grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$  facilita la polimerización y genera una estructura porosa, lo cual es clave para la eficiente adsorción de contaminantes orgánicos [25].

**Tabla 4.** Asignación de bandas en el espectro FTIR-ATR del copolímero P-CDTFN.

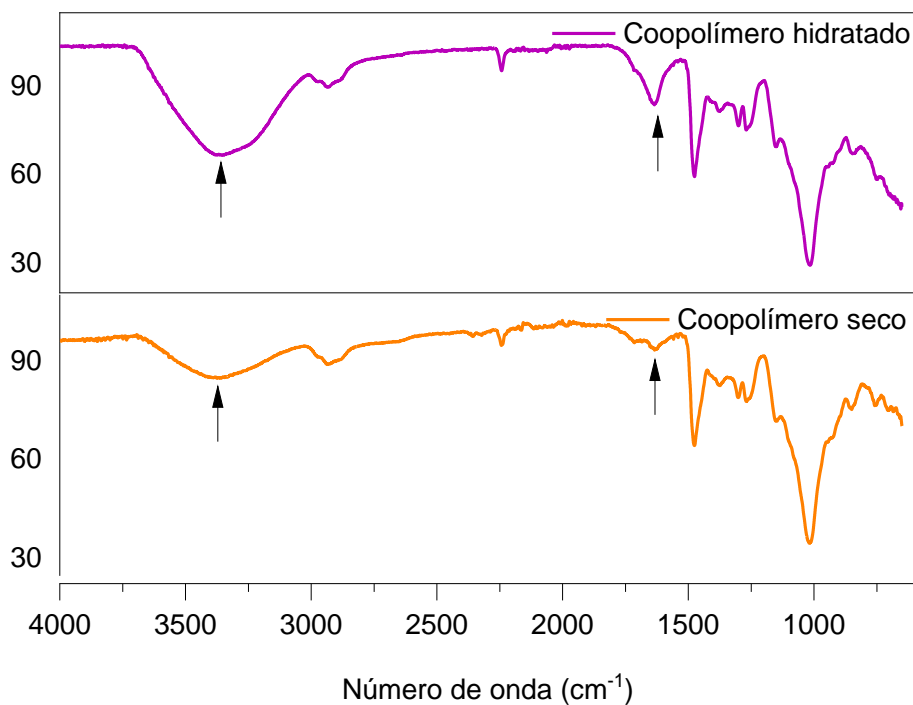
Asignación	Valor reportado ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valor observado ( $\text{cm}^{-1}$ )
Estiramiento O-H	3300-3500	3367
Estiramiento C-H alifático	2800-3000	2930
Estiramiento $\text{C}\equiv\text{N}$	2235	2245-2254
Flexión del ángulo de enlace H-O-H	1670-1463	1630
Estiramiento C-O intenso	1000-1100	1016
Estiramiento C-F aromático	1482	1477-1482



**Figura 9.** Espectros FTIR-ATR de: TFN, P-CDTFN y 2-HP-β-CD.

P-CDTFN, al ser un material poroso, puede almacenar residuos y moléculas en sus cavidades. Algunas de las señales presentes en el IR son debido a la presencia de agua que pueden disminuir al secarse a vacío. El agua también contribuyó con una banda principal en el infrarrojo medio: el intenso modo de estiramiento O-H, entre 3600 y 3100  $\text{cm}^{-1}$  y el modo de flexión H-O-H 1645  $\text{cm}^{-1}$ . Aun cuando no se observan cambios aparentes en la muestra, estas bandas disminuyen después del secado (Figura 10). La electronegatividad, el tipo de estiramiento y los desplazamientos de bandas se relacionan con las señales de los grupos fluoro, nitrilo, hidroxilo e hidroxipropil, presentes en el P-CDTFN [26].

Las bandas observadas en el espectro infrarrojo evidencian la formación del nuevo compuesto P-CDTFN, derivado de la 2-HP-β-CD y el TFN. Las bandas características a 1000 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a la 2-HP-β-CD y las bandas a 2245, 1095 y 1140  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al fragmento TFN.



**Figura 10.** Espectros normalizados FTIR-ATR del copolímero hidratado y seco.

### Análisis de recuperación de agua.

La solubilidad de la 2-HP- $\beta$ -CD es diez veces menor en comparación con otras ciclodextrinas nativas. La disposición del anillo, con grupos hidroxilo primarios en un borde y grupos hidroxilo secundarios en el otro, da como resultado una estructura de cono hueco donde se almacenan moléculas de agua cuando la ciclodextrina está en contacto con una solución acuosa y no hay presencia de una molécula huésped [10]. Utilizando la Ec. 1 se encontró que el copolímero P-CDTFN adsorbe un 12% de agua (Tabla 5).

**Tabla 5.** Análisis de recuperación de agua del copolímero P-CDTFN.

	Masa (g) Sólido húmedo	Masa (g) Sólido seco	Masa de agua recuperada (%)
Copolímero P-CDTFN	0.05012	0.04475	12

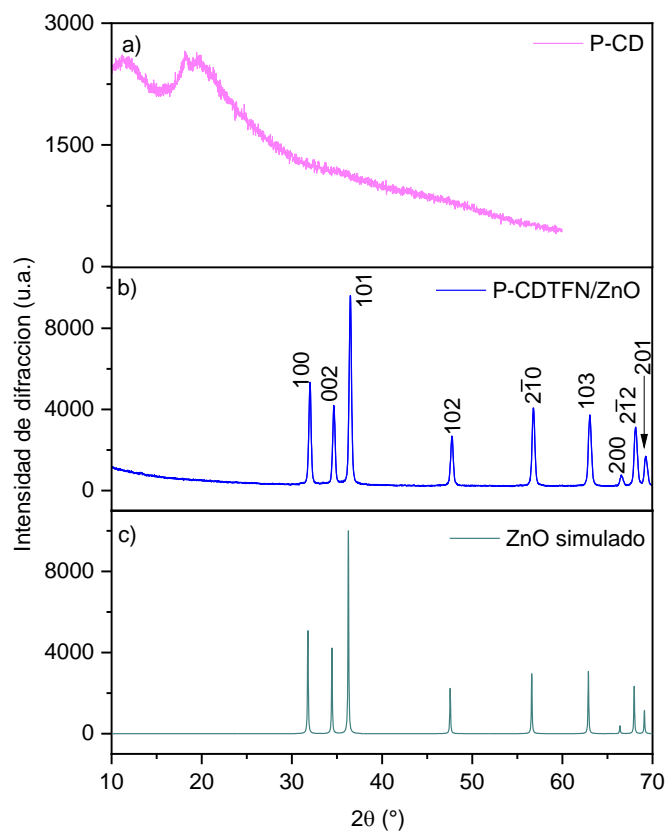
La ocupación del agua dentro de la cavidad de naturaleza hidrofóbica de la ciclodextrina varía con el tamaño del ciclo de unidades. En el caso de 2-HP- $\beta$ -CD, la orientación permite un máximo de 6 y 10 moléculas de agua sin distorsionar la estructura de la ciclodextrina, dado que los grupos hidroxilo primarios apuntan hacia afuera [27].

Además, la cantidad de enlaces de hidrógeno disminuye a medida que disminuye el tamaño de la ciclodextrina, las moléculas de agua atrapadas dentro de la cavidad tienden a formar enlaces de hidrógeno entre sí. Durante la formación de un complejo de inclusión en la cavidad de la ciclodextrina, el paso principal es la expulsión de moléculas de agua de la cavidad para dar paso al proceso de encapsulación del fármaco hidrofóbico [28].

### Difracción de Rayos X.

A partir del análisis de difracción de rayos X de polvos se confirmó que la estructura cristalina del ZnO es hexagonal tipo zincita. El copolímero sintetizado mostro una señal correspondiente a un compuesto amorfo y no se encontraron señales de los materiales precursores de la síntesis, por lo que, se utilizó para la obtención del composito de P-CDTFN/ZnO. Los picos de difracción de la muestra del composito sintetizado coinciden con el patrón de referencia de la fase zincita como puede observarse en la Figura 11b. Los patrones de difracción muestran la presencia de picos característicos correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), ( $2\bar{1}0$ ), (103), (200) y ( $2\bar{1}2$ ). Los parámetros de red reportados son  $a = 3.250 \text{ \AA}$  y  $c = 5.207 \text{ \AA}$ . Los picos de difracción bien definidos y estrechos, sugieren un alto grado de cristalinidad del ZnO [29].

En la Figura 11b se muestran los patrones de difracción simulado del ZnO y del composito. La difracción de rayos-X de polvos fue la técnica clave para caracterizar la estructura y microestructura del copolímero P-CDTFN y el composito P-CDTFN/ZnO. El ZnO desempeña la función de fotocatalizador, mediante la formación del par electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) y la formación de especies reactivas de oxígeno que pueden degradar los contaminantes orgánicos [30].



**Figura 11.** Difractograma de a) el copolímero P-CDTFN b) material compuesto P-CDTFN/ZnO y c) simulado del ZnO.

## Adsorción de DS.

### Cinética de adsorción de DS.

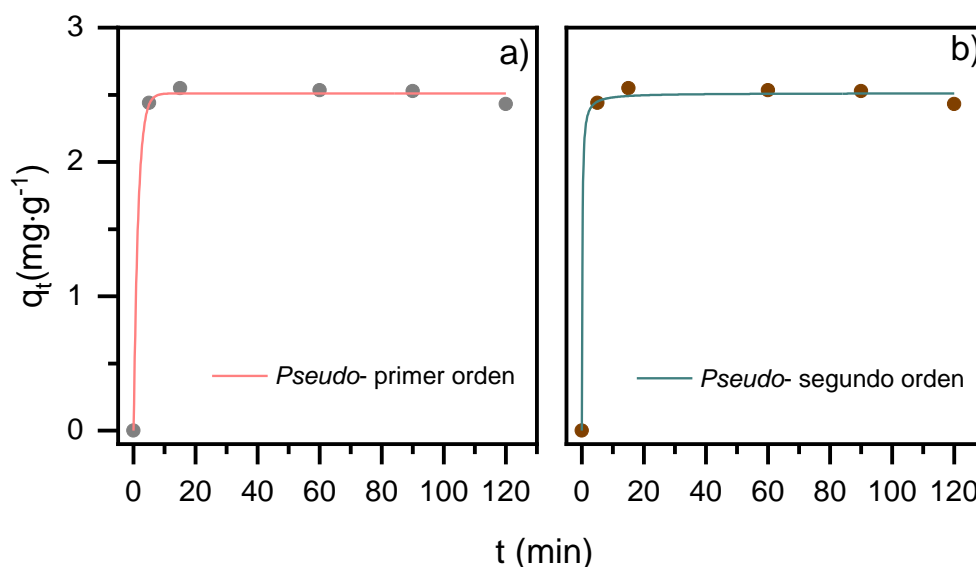
Los experimentos de cinética de adsorción se realizaron de acuerdo con las condiciones experimentales establecidas en la metodología. En la Figura 12 se muestra la cantidad adsorbida de DS sobre el copolímero P-CDTFN con respecto del tiempo de contacto, alcanzando el equilibrio en 20 minutos.

Los datos experimentales se ajustaron a las ecuaciones de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden, que se muestran en la Tabla 6. Es así como a partir de la polimerización del 2-HP-β-CD con tetrafluorotereftalonitrilo y acetonitrilo resulta ser un método eficiente de sintetizar un adsorbente. Los datos experimentales fueron ajustados a las ecuaciones cinéticas de *pseudo*-primer orden (PPO) y *pseudo*-segundo orden (PSO).

**Tabla 6.** Ecuaciones y parámetros de cinética de adsorción del copolímero P-CDTFN ajustados al modelo de PPO y PSO.

Modelo	Ecuación	$k_1$ ( $\cdot s^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$
Pseudo-primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-kt})$	0.717	2.511	0.9979
Modelo	Ecuación	$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$
Pseudo-segundo orden	$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt}$	3.629	2.512	0.9975

$Q_t$  cantidad de adsorbato adsorbida en el tiempo (t) (mg/g);  $q_e$  Cantidad de adsorbato adsorbida en el equilibrio (mg/g);  $K_1$  Constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden (g/mg·min);  $K_2$  Constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg·min); t tiempo (min).



**Figura 12.** Cinética de adsorción de DS en el copolímero P-CDTFN, datos ajustados a ecuaciones cinéticas.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 6, es difícil definir a que modelo se ajusta, ya que las  $q_e$  calculadas son muy parecidas. Los valores de  $R^2$  de los ajustes son muy cercanos, se requiere de más puntos experimentales a tiempos cortos para la determinación exacta del orden cinético de adsorción. El equilibrio de adsorción se alcanza en pocos minutos.

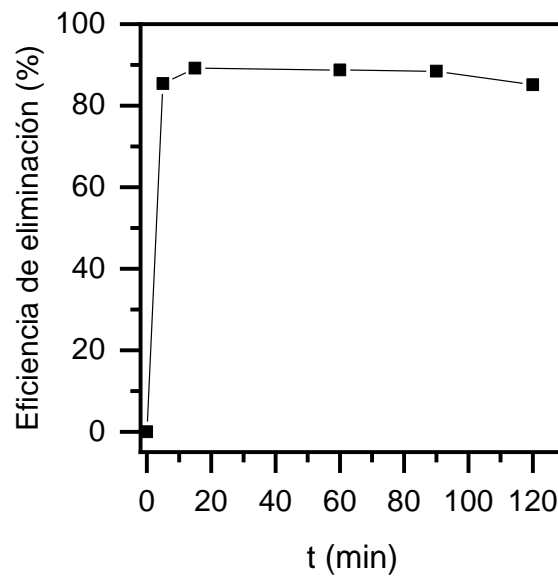
## Eficiencia de eliminación de contaminantes con el copolímero P-CDTFN.

El copolímero P-CDTFN insoluble se empleó como adsorbente para remover diclofenaco sódico, aprovechando las propiedades versátiles de los polímeros de ciclodextrina. El estudio cinético mostró que la adsorción es rápida (Figura 13), alcanzando el 84% de la capacidad de adsorción de equilibrio en tan sólo 5 minutos. La eficiencia de la eliminación fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia de eliminación} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Ec.3

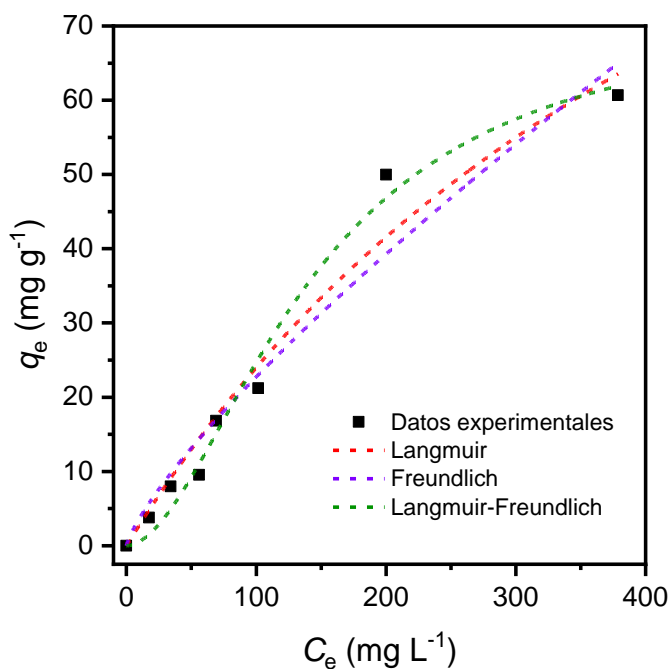
La eficiencia de la remoción es alta, pues se inició con una concentración de 10 ppm, considerando que los CE se encuentran en bajas concentraciones, en general.



**Figura 13.** Eficiencia de eliminación de DS por adsorción en el copolímero P-CDTFN.

## Isoterma de adsorción de DS en el copolímero P-CDTFN.

La isoterma de adsorción muestra una capacidad de remoción favorecida por las cavidades de la 2-HP- $\beta$ -CD. En la Figura 14 se presentan las isotermas de adsorción de DS en disolución acuosa sobre el copolímero P-CDTFN, y en la Tabla 7 se encuentran los parámetros de adsorción obtenidos del ajuste no lineal de los datos experimentales a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.



**Figura 14.** Isoterma de adsorción de diclofenaco en el copolímero P-CDTFN. Ajuste a diferentes ecuaciones de adsorción.

El modelo de Langmuir-Freundlich describió los datos experimentales de manera óptima lo que sugiere que las moléculas de diclofenaco se adsorben en capas múltiples en sitios activos heterogéneos. La capacidad máxima de adsorción alcanzada fue de 72.6 mg g<sup>-1</sup>, destacando por su eficiencia en comparación con otros adsorbentes mencionados en la literatura [18 Por otro lado, el modelo de Freundlich también indicó una destacada capacidad de adsorción, con un valor de  $K_F$  de 0.56, señalando una adsorción favorable. Esta eficacia se atribuye a la diversidad de sitios activos inherentes a la naturaleza del copolímero P-CDTFN.

**Tabla 7.** Parámetros de ajuste a las diferentes ecuaciones de isotermas de adsorción.

Modelo		Parámetros y constantes	P-CDTFN
Langmuir	$q_e = q_m \frac{C_e K_L}{(1 + K_L C_e)}$	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.002
		$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	155.5
		$R^2$	0.985
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	0.56
		n	0.49
		$R^2$	0.943
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n}$	$K_{LF}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0.008
		$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	72.6
		n	1.83
		$R^2$	0.985

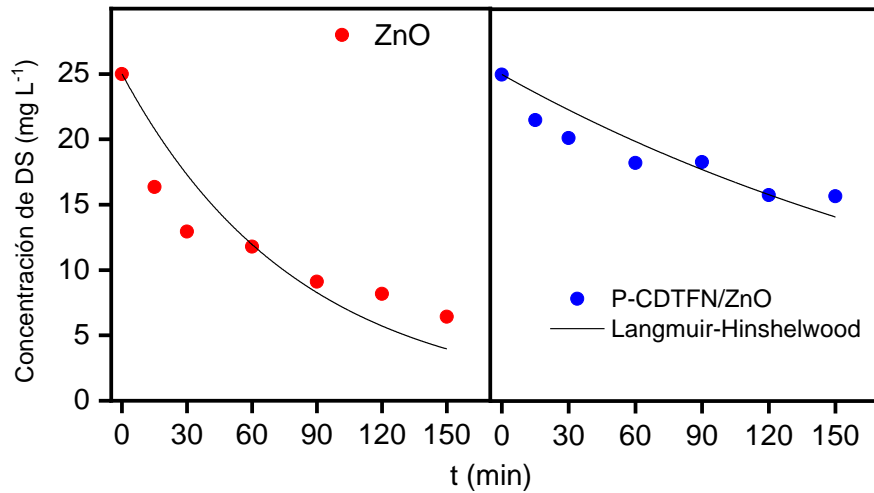
$q_e$  cantidad adsorbida en cada punto de equilibrio (mg/g);  $q_m$  cantidad adsorbida en la monocapa (mg/g);  $C_e$  concentración de equilibrio (mg/L);  $K_L$  constante de la ecuación de Langmuir (L/mg);  $K_F$  constante de la ecuación de Freundlich (mg/g) (L/mg)<sup>(1/n)</sup>;  $K_{LF}$  constante de la ecuación de Langmuir-Freundlich; n intensidad de adsorción (L/mg).

Aunque el valor de  $R^2$  del ajuste al modelo de Langmuir es alto, la isoterma no tiene la forma Langmuiriana clásica, pues no se observa una asíntota de saturación clara y la cantidad adsorbida (155.5 mg g<sup>-1</sup>) en la monocapa calculada, supera a los valores observados experimentalmente.

La capacidad de adsorción de DS por el copolímero P-CDTFN es buena en comparación con otros materiales, se ha reportado un nanocompuesto magnético GO/ZIF-8/ $\gamma$ -AlOOH con una capacidad de adsorción de 2594 mg g<sup>-1</sup> de DS, que se atribuye a su alta área superficial y a la abundancia de sitios de adsorción accesibles [31]. Otros materiales con alta capacidad de adsorción de DS son: el MOF UiO-66 sulfonado, con una capacidad de adsorción de 263 mg g<sup>-1</sup> [32]; las microesferas magnéticas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-100(Fe) con capacidad de adsorber 377.4 mg g<sup>-1</sup> de DS [33].

## Degradación fotocatalítica de DS.

Con el fin de comparar la eficiencia de descomposición fotocatalítica del DS con el ZnO y el composito P-CDTFN/Zn, se obtuvieron las cinéticas de fotocatalisis con ambos materiales, mostradas en la Figura 15.



**Figura 15.** Fotocatalisis de DS: a) utilizando ZnO y b) utilizando el composito P-CDTFN/ZnO, con el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood.

Los datos experimentales fueron ajustados a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood que describe reacciones catalizadas por catalizadores heterogéneos, donde la adsorción de reactivos en la superficie del catalizador es un paso clave.

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \quad \text{Ec.4}$$

En la Tabla 8 se muestran los parámetros calculados mediante regresión no lineal. El análisis muestra que el ZnO por sí solo es capaz de degradar DS cuando se expone a la luz UV durante 2.5 horas. Aunque el ZnO tiene mayor actividad fotocatalítica que el copolímero (P-CDTFN/ZnO) se debe considerar que la cantidad del material responsable de la fotodegradación se encuentra en mayor proporción. La actividad fotocatalítica del copolímero demuestra que se obtuvo un material que combina las propiedades adsorbentes del polímero de ciclodextrina con la capacidad fotocatalítica del ZnO. Con este material se busca recuperar fácilmente el material compuesto después de la fotocatálisis, para reutilizarse en varios ciclos de fotocatálisis.

**Tabla 8.** Parámetros del ajuste no lineal de los datos cinéticos de descomposición fotocatalítica de DS.

Parámetros	Unidades	Material	
		ZnO	P-CDTFN/ZnO
Concentración inicial (C <sub>0</sub> )	ppm	25	25
Constante de velocidad (k)	min <sup>-1</sup>	0.12 ± 0.002	0.004 ± 0.0004
R <sup>2</sup>		0.7837	0.7771

## Conclusiones.

- La síntesis del copolímero de 2-HP- $\beta$ -CD y TFN se llevó a cabo exitosamente empleando condiciones más sencillas que las descritas en trabajos previos de literatura.
- La caracterización del copolímero mediante espectroscopía FTIR, junto con sus propiedades físicas como su baja solubilidad, confirman la presencia del fragmento derivado del tetrafluoroterftalato.
- La adsorción de DS por el P-CDTFN fue rápida, lo que indica que existe buena afinidad entre ambos.
- La eficiencia de remoción por adsorción con el copolímero P-CDTFN del 84% es buena comparada con otros materiales, sobre todo porque fue en una disolución diluida, la cual representa un mayor reto.
- La mayor actividad fotocatalítica observada en los experimentos se atribuyó principalmente a la mayor proporción empleada del material del ZnO.
- La recuperación del fotocatalizador resultó ser más eficiente para el compuesto, al no requerir centrifugación, lo que confiere una ventaja para su aplicación en procesos a mayor escala.

## Referencias.

- [1] S. Muhammad, X. Long, and M. Salman, "COVID-19 pandemic and environmental pollution: A blessing in disguise?" *Science of the Total Environment*, vol. 728, p. 138820, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138820.
- [2] M. S. Fakhri B *et al.*, "Pharmaceutical wastewater toxicity: An ignored threat to the public health," *Sustainable Environment*, vol. 10, no. 1, 2024, doi: 10.1080/27658511.2024.2322821.
- [3] J. Augusto and V. Solano, "Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización Wastewater treatment of the pharmaceutical industry through," vol. 84, no. 2, pp. 249–263, 2020.
- [4] A. R. Sallmann and A. Ft Sallmann, "The History of Diclofenac."
- [5] L. Lonappan, S. K. Brar, R. K. Das, M. Verma, and R. Y. Surampalli, "Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review," Nov. 01, 2016, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.envint.2016.09.014.
- [6] Q. Fu *et al.*, "Biotransformation Changes Bioaccumulation and Toxicity of Diclofenac in Aquatic Organisms," *Environ Sci Technol*, vol. 54, no. 7, pp. 4400–4408, 2020, doi: 10.1021/acs.est.9b07127.
- [7] S. Cheval, C. M. Adamescu, T. Georgiadis, M. Herrnegger, A. Piticar, and D. R. Legates, "Observed and potential impacts of the covid-19 pandemic on the environment," *Int J Environ Res Public Health*, vol. 17, no. 11, pp. 1–25, 2020, doi: 10.3390/ijerph17114140.
- [8] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, G. Maurin, and P. Llewellyn, "Introduction," *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*, pp. 1–24, 2014, doi: 10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2.
- [9] U. S. Angemeldet, *Eckhard Worch Adsorption Technology in Water Treatment*. 2014.
- [10] J. SZEJTLI, "ChemInform Abstract: Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry," *ChemInform*, vol. 29, no. 39, 1998, doi: 10.1002/chin.199839312.
- [11] G. Crini, "Review: A history of cyclodextrins," *Chem Rev*, vol. 114, no. 21, pp. 10940–10975, 2014, doi: 10.1021/cr500081p.
- [12] E. M. Schenfeld, M. A. Quevedo, M. A. Ferna, M. R. Longhi, and G. E. Granero, "Characterization of the Hydrochlorothiazide:  $\beta$  - Cyclodextrin Inclusion Complex. Experimental and Theoretical Methods," 2013.
- [13] R. Onnainty, E. M. Schenfeld, M. A. Quevedo, M. A. Fernández, M. R. Longhi, and G. E. Granero, "Characterization of the hydrochlorothiazide:  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex. Experimental and theoretical methods," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 1, pp. 206–217, 2013, doi: 10.1021/jp311274c.

- [14] S. Alipoori *et al.*, "Polymer-Based Devices and Remediation Strategies for Emerging Contaminants in Water," *ACS Appl Polym Mater*, vol. 3, no. 2, pp. 549–577, 2021, doi: 10.1021/acsapm.0c01171.
- [15] M. Erdős, R. Hartkamp, T. J. H. Vlugt, and O. A. Moutos, "Inclusion Complexation of Organic Micropollutants with  $\beta$ -Cyclodextrin," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 124, no. 7, pp. 1218–1228, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcb.9b10122.
- [16] L. Buzzetti, G. E. M. Crisenza, and P. Melchiorre, "Mechanistic Studies in Photocatalysis," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 58, no. 12, pp. 3730–3747, 2019, doi: 10.1002/anie.201809984.
- [17] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, *Photocatalysis*. 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.
- [18] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review," Jan. 01, 2016, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.watres.2015.09.045.
- [19] A. Alsaiee, B. J. Smith, L. Xiao, Y. Ling, D. E. Helbling, and W. R. Dichtel, "Letter," *Nature*, vol. 529, no. 7585, pp. 190–194, 2016, doi: 10.1038/nature16185.
- [20] D. Zhang, C. Lee, H. Javed, P. Yu, and J. Kim, "Easily Recoverable, Micrometer-Sized TiO<sub>2</sub> Hierarchical Spheres Decorated with Cyclodextrin for Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Micropollutants," *Environ Sci Technol*, vol. 52, pp. 12402–12411, 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b04301.
- [21] A. Alsaiee, B. J. Smith, L. Xiao, Y. Ling, D. E. Helbling, and W. R. Dichtel, "Letter," *Nature*, vol. 529, no. 7585, pp. 190–194, 2016, doi: 10.1038/nature16185.
- [22] C. B. Anucha, I. Altin, E. Bacaksiz, and V. N. Stathopoulos, "Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 10, no. February 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.100262.
- [23] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, "Defects in ZnO," *J Appl Phys*, vol. 106, no. 7, 2009, doi: 10.1063/1.3216464.
- [24] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy," *Photosynth Res*, vol. 101, no. 2–3, pp. 157–170, 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [25] E. Pretsch, P. Bühlmann, and C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds*. 2000. doi: 10.1007/978-3-662-04201-4.
- [26] D. L. Pavia, G. M. Lampman, and Georg S. Kriz, "Pavia - Introduction to Spectroscopy.pdf," 2001.
- [27] A. A. Sandilya, U. Natarajan, and M. H. Priya, "Molecular View into the Cyclodextrin Cavity: Structure and Hydration," *ACS Omega*, vol. 5, no. 40, pp. 25655–25667, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c02760.

- [28] Y. Yu *et al.*, "Solubility of  $\beta$ -cyclodextrin in different mixed solvents," *Pet Sci*, vol. 5, no. 3, pp. 263–268, 2008, doi: 10.1007/s12182-008-0044-y.
- [29] D. Navas, A. Ibañez, I. González, J. L. Palma, and P. Dreyse, "Controlled dispersion of ZnO nanoparticles produced by basic precipitation in solvothermal processes," *Heliyon*, vol. 6, no. 12, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e05821.
- [30] H. Sowa and H. Ahsbahs, "High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape," *J Appl Crystallogr*, vol. 39, no. 2, pp. 169–175, 2006, doi: 10.1107/S0021889805042457.
- [31] D. Zhang, C. Lee, H. Javed, P. Yu, and J. Kim, "Easily Recoverable, Micrometer-Sized TiO<sub>2</sub> Hierarchical Spheres Decorated with Cyclodextrin for Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Micropollutants," *Environ Sci Technol*, vol. 52, pp. 12402–12411, 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b04301.
- [32] P. Arabkhani, H. Javadian, A. Asfaram, and M. Ateia, "Decorating graphene oxide with zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) and pseudo-boehmite offers ultra-high adsorption capacity of diclofenac in hospital effluents," *Chemosphere*, vol. 271, p. 129610, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129610.
- [33] X. Zheng *et al.*, "Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-100(Fe) magnetic microspheres for the adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 31, pp. 31705–31717, Nov. 2018, doi: 10.1007/s11356-018-3134-4.

## Anexo A

En la Tabla 9 y 10 se presentan las características de los reactivos y materiales para la síntesis del copolímero de P-CDTFN y del compuesto P-CDTFN/ZnO.

### Lista de Reactivos.

Reactivos	Marca
Tetrafluorotereftalonitrilo	Sigma Aldrich 99%
2-Hidroxipropil- $\beta$ -Ciclodextrina	-
Carbonato de potasio anhidrido granular	500g. JT BAKER
Diclorometano	Heath Hazar
Tetrahidrofurano	Honeywell
Acetonitrilo	Sigma Aldrich, supelcro.
Nitrógeno gas	Infra
Agua Desionizada	Ultrapure (TYPE 1) Water Synergy
Agua Destilada	Copain
HCl	Clorobencenos S.A de C.V. 31.3%
Diclofenaco sódico	-
Metanol	Honeywell, 99.9%
Ácido Fórmico	Sigma Aldrich $\geq 95\%$
Polímero de 2 hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina	-
ZnO	-
Cianamida	Sigma Aldrich 99%

### Lista de materiales de laboratorio.

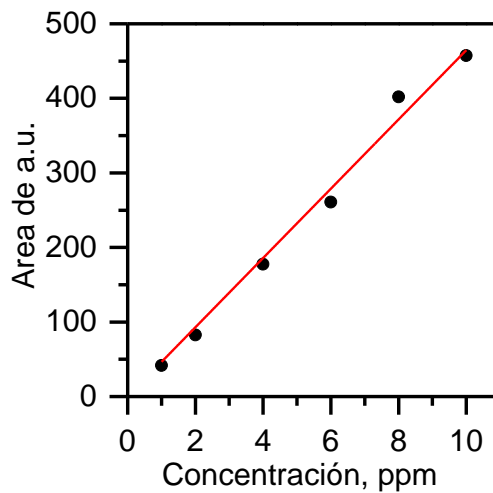
Material	Capacidad
Matraz Schlenk	25 ml
Matraz Kitasato	250 ml
Vaso de precipitado	50 y 25 ml
Embudo Hirsch de porcelana	-
Matraz aforado	1 ml, 5 ml, 25 ml
Pipetas	-
Vaso de precipitado	25 ml, 30 ml, 50 ml
Jeringa	1 ml y 3 ml
Tubos Eppendorf	1.5 ml
Agitador magnético	-

**Anexo B**  
Equipos utilizados.

<b>Equipos</b>	<b>Marca</b>
Espectrofotómetro FTIR	Nicolet 670 FTIR Thermo Scientific
Centrifugadora	5414D Eppendorf
Espectrofotómetro UV-vis	DR5000 HACH
Instrumento HPLC	Agilent 1260 Infinity II
Des-ionizador	Ultrapure (TYPE) Water Sinergy
Agitador magnético	IKA AS 260.1

**Anexo C**

Curva de calibración para la determinación de las concentraciones para los experimentos de cinética de adsorción y la ecuación resultante de la recta.



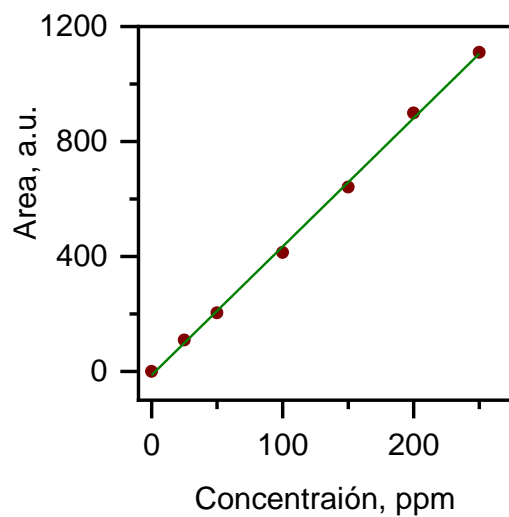
Curva de calibración de 1 a 10 ppm de DS.

Parámetros de curva de calibración de diclofenaco.

<b>Ecuación</b>	$y = 46.46 x$
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9962
<b>Pendiente</b>	46.46

## Anexo D

Curva de calibración de disoluciones a diferentes concentraciones de DS, para evaluar la concentración de equilibrio de la isoterma de adsorción.



Curva de calibración de DS de 5-250 ppm.

Parámetros de curva de calibración de DS.

<b>Ecuación</b>	$y = 4.4712 x$
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9987
<b>Pendiente</b>	4.4712