



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER  
**MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

***Estudio de la síntesis y  
caracterización de redes orgánicas  
covalentes más sostenibles***

*Por*

Ana Natalia Méndez Arias

**Oviedo, Julio de 2024**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría expresar mi agradecimiento a la Doctora Covadonga Pevida García. Gracias a ella tuve la oportunidad de realizar mi Trabajo de Fin de Máster en el Grupo de Procesos Energéticos y Reducción de Emisiones (PrEM) del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR).

De manera especial, quiero agradecer el gran trabajo de mi tutora, la Doctora Nausika Querejeta Montes. Su dedicación, sugerencias, consejos y correcciones han sido invaluable. Además, su constante disponibilidad, confianza y apoyo desde el primer día han sido un pilar esencial en el proceso de realización de este trabajo. Sin su orientación y guía, no habría sido posible llegar hasta aquí.

Por último, y no menos importante, quiero agradecer a mi familia y amigos. En especial, a mi madre, Rosa, quien ha sido mi modelo a seguir, apoyándome e impulsándome a lograr todo lo que me propongo. Su amor, comprensión y motivación constante han sido mi fuente de energía y perseverancia durante todo este tiempo.

## RESUMEN

La investigación presentada como Trabajo Fin de Máster para el Máster en Ingeniería Química en la Universidad de Oviedo se detalla en la memoria titulada "Estudio de la síntesis y caracterización de redes orgánicas covalentes más sostenibles". Este trabajo se ha llevado a cabo en el Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, dentro del grupo de Procesos Energéticos y Reducción de Emisiones (PrEM).

El objetivo principal del mismo ha sido el desarrollo de métodos más sostenibles para la síntesis de redes orgánicas covalentes (COFs, del inglés *Covalent Organic Frameworks*) a partir de residuos de origen biomásico. Además, se ha evaluado también el potencial de estos materiales para ser usados como adsorbentes en procesos de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.

La investigación se enfoca en la síntesis de un adsorbente con las características de un COF partiendo de cañizo, un residuo derivado del cáñamo, mediante el método solvotermal. Este enfoque no solo persigue un proceso de síntesis más verde, sino que también pretende obtener unos materiales más avanzados para su posterior uso en captura de CO<sub>2</sub>.

Para ello en primer lugar, se llevó a cabo la síntesis del material siguiendo las condiciones descritas en la bibliografía de referencia. En base a los resultados obtenidos se llevó a cabo una evaluación del efecto de la concentración de dos de los reactivos involucrados en el proceso; el paraformaldehído (PFA) y el persulfato de amonio (APS); sobre las propiedades cristalinas del material obtenido. A tal efecto, se llevó a cabo tanto una caracterización morfológica a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) del material sintetizado como una caracterización textural mediante la adsorción física de N<sub>2</sub> a -196°C y CO<sub>2</sub> a 0°C.

Aunque los resultados obtenidos en esta etapa de desarrollo preliminar no han sido concluyentes en cuanto a la obtención de un material con las características descritas para un COF, sí se han identificado las etapas críticas y los parámetros a evaluar en las siguientes fases del estudio.

## EXECUTIVE SUMMARY

The research presented as the Master's Thesis for the Master's Degree in Chemical Engineering at the University of Oviedo is detailed in the report titled "Study of the Synthesis and Characterization of More Sustainable Covalent Organic Frameworks". This work has been carried out at the Institute of Carbon Science and Technology, within the Energy Processes and Emissions Reduction group (PrEM).

The main objective of this work deal with the development of more sustainable methods for the synthesis of Covalent Organic Frameworks (COFs) departing from biomass wastes. Additionally, the potential of these materials to be used as adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture processes has also been evaluated.

The research focuses on the synthesis of an adsorbent with the features of a COF starting from hurdle, a hemp-derived waste, using the solvothermal method. This approach not only aims for a greener synthesis process but also pursues to obtain enhanced materials for subsequent use in CO<sub>2</sub> capture.

First, the material was synthesized following the conditions described in the reference literature. Based on the obtained results, the effect of the concentration of two of the reactants involved in the process, paraformaldehyde (PFA) and ammonium persulfate (APS)—on the crystalline properties of the obtained material was evaluated. To this end, a morphological characterization of the synthesized material was performed by means of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), along with a textural characterization through physical adsorption of N<sub>2</sub> at -196°C and CO<sub>2</sub> at 0°C.

Although the results obtained in this preliminary development stage have been inconclusive in obtaining a material with the characteristics described for a COF, the critical stages and parameters to be evaluated in the subsequent phases of the study have been identified.

# ÍNDICE GENERAL

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ÍNDICE GENERAL.....                                                    | 5         |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                                                | 7         |
| ÍNDICE DE TABLAS .....                                                 | 8         |
| <b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>                                            | <b>9</b>  |
| 1.1 CAMBIO CLIMÁTICO Y DESCARBONIZACIÓN ENERGÉTICA .....               | 3         |
| 1.2 BIOMASA COMO PRECURSOR PARA LA SÍNTESIS DE COFs .....              | 5         |
| <b>2 OBJETIVO .....</b>                                                | <b>7</b>  |
| <b>3 CONSIDERACIONES BÁSICAS .....</b>                                 | <b>9</b>  |
| 3.1 REDES ORGÁNICAS COVALENTES (COFs) .....                            | 10        |
| 3.1.1 Características inherentes de los COFs .....                     | 10        |
| 3.2 TIPOS DE COFs .....                                                | 12        |
| 3.2.1 Atendiendo a su topología .....                                  | 12        |
| 3.2.2 Atendiendo a los tipos de enlace .....                           | 12        |
| 3.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COFs .....                                  | 13        |
| 3.4 SÍNTESIS DE COFs EN BASE SCHIFF .....                              | 14        |
| 3.5 ADSORCIÓN DE GASES .....                                           | 15        |
| 3.5.1 Tipos de adsorción .....                                         | 15        |
| 3.5.2 Isotermas de adsorción .....                                     | 17        |
| 3.5.3 Textura porosa de los adsorbentes .....                          | 20        |
| <b>4 MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>                                    | <b>24</b> |
| 4.1 CAÑIZO COMO PRECURSOR DE ORIGEN BIOMÁSICO .....                    | 25        |
| 4.2 PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DEL COF .....                       | 27        |
| 4.2.1 Procedimiento objeto de este trabajo .....                       | 29        |
| 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA .....                           | 32        |
| 4.3.1 Adsorción física de N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> .....       | 32        |
| 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA .....                      | 33        |
| 4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....                   | 33        |
| 4.4.2 Difracción de rayos X .....                                      | 34        |
| <b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>                                  | <b>36</b> |
| 5.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COF .....                           | 37        |
| 5.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PFA .....                | 41        |
| 5.3 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE APS .....                | 46        |
| 5.4 PROPUESTA DE MEJORA PARA LLEGAR A LOGRAR LA SÍNTESIS DEL COF ..... | 50        |
| <b>6 CONCLUSIONES .....</b>                                            | <b>52</b> |

|   |                                  |    |
|---|----------------------------------|----|
| 7 | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... | 54 |
| 8 | APÉNDICE.....                    | 58 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1. Esquema de las tres tecnologías para captura de $\text{CO}_2$ (Querejeta Montes, 2019).                                                                                           | 4  |
| Fig. 2. Difractograma del DAPT-TFPCOF (De et al., 2021).                                                                                                                                  | 11 |
| Fig. 3. Esquema ilustrativo del proceso de adsorción.                                                                                                                                     | 15 |
| Fig. 4. Interacciones sólido-gas: fisisorción y quimisorción.                                                                                                                             | 16 |
| Fig. 5. Clasificación de las isotermas de acuerdo con la IUPAC. (Sing, 1985).                                                                                                             | 17 |
| Fig. 6. Clasificación de los bucles de histéresis. (Thommes et al., 2015)                                                                                                                 | 19 |
| Fig. 7. Esquema de la clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC (Fernández Velasco, 2010).                                                                                | 20 |
| Fig. 8. Aplicaciones de la planta de cañamo.                                                                                                                                              | 25 |
| Fig. 9. Imágenes de: a) molino de corte Retsch SM 2000 y b) mallas de corte.                                                                                                              | 26 |
| Fig. 10. Tamiz Retsch.                                                                                                                                                                    | 27 |
| Fig. 11. Fracción de cañizo molido y tamizado entre 500 y 212 $\mu\text{m}$ .                                                                                                             | 27 |
| Fig. 12. Esquema general de la formación de una base de Schiff.                                                                                                                           | 28 |
| Fig. 13. Esquema general de la preparación de LIGOPD-COPs (Li et al., 2023).                                                                                                              | 28 |
| Fig. 14. Dispositivo empleado.                                                                                                                                                            | 30 |
| Fig. 15. Reactor empleado para la síntesis solvotermal.                                                                                                                                   | 31 |
| Fig. 16. Esquema del proceso de obtención del material.                                                                                                                                   | 31 |
| Fig. 17. Equipos Micromeritics: (a) ASAP 2010 y (b) TriStar 3000.                                                                                                                         | 32 |
| Fig. 18. Equipo FEI QUANTA FEG 650.                                                                                                                                                       | 34 |
| Fig. 19. Equipo Bruker D8 Advance.                                                                                                                                                        | 34 |
| Fig. 20. DRX del cañizo, del COF y de los reactivos que afectan la cristalinidad.                                                                                                         | 37 |
| Fig. 21. Imágenes SEM: (a y b) cañizo y (c y d) BCOF 0,05% PFA.                                                                                                                           | 39 |
| Fig. 22. Isotermas de adsorción del BCOF (0,05% PFA): (a) $\text{N}_2$ -196 °C y (b) $\text{CO}_2$ 0 °C.                                                                                  | 40 |
| Fig. 23. DRX de los BCOF con diferentes concentraciones de PFA.                                                                                                                           | 42 |
| Fig. 24. Imágenes SEM: (a y b) BCOF 0% PFA y (c y d) BCOF 0,5% PFA.                                                                                                                       | 44 |
| Fig. 25. Isotermas de adsorción del material sintetizado variando la concentración de PFA: (a) $\text{N}_2$ -196°C y (b) $\text{CO}_2$ 0°C.                                               | 45 |
| Fig. 26. DRX de los materiales sintetizados a partir de diferentes concentraciones de APS.                                                                                                | 47 |
| Fig. 27. Imágenes SEM del material sintetizado partiendo de una concentración de 0,5% PFA y de una concentración 1M de APS para aumentos de a) 100 $\mu\text{m}$ y b) 400 $\mu\text{m}$ . | 49 |
| Fig. 28. Isotermas de adsorción de los materiales sintetizados para un 0,5% PFA y dos concentraciones de APS 0,5% PFA, 1M APS y (a) $\text{N}_2$ -196°C y (b) $\text{CO}_2$ 0°C.          | 49 |
| Fig. 29. Difractograma de los LIGOPD-COPs en ausencia y presencia de 0,05% PFA (Li et al., 2023).                                                                                         | 61 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Tabla I .COFs según el tipo de enlace y sus características.....</i>                                                         | <i>13</i> |
| <i>Tabla II. Caracterización textural a partir de la adsorción física de N<sub>2</sub> a -196°C y CO<sub>2</sub> a 0°C.....</i> | <i>33</i> |
| <i>Tabla III. Índice de cristalinidad del cañizo y BCOF 0,05% PFA. ....</i>                                                     | <i>38</i> |
| <i>Tabla IV. Parámetros texturales de las isotermas. ....</i>                                                                   | <i>40</i> |
| <i>Tabla V. Índice de cristalinidad de los BCOF con diferentes concentraciones de PFA. ....</i>                                 | <i>43</i> |
| <i>Tabla VI. Parámetros texturales de las isotermas diferentes concentraciones de PFA .....</i>                                 | <i>45</i> |
| <i>Tabla VII. Índice de cristalinidad de los BCOF con diferentes concentraciones de APS. ....</i>                               | <i>48</i> |
| <i>Tabla VIII. Parámetros texturales de las isotermas con diferentes concentraciones de APS.....</i>                            | <i>50</i> |
| <i>Tabla IX. Composición química del cañizo. ....</i>                                                                           | <i>60</i> |

## **1 INTRODUCCIÓN**

## 1.1 CAMBIO CLIMÁTICO Y DESCARBONIZACIÓN ENERGÉTICA

Como resultado de las diferentes actividades antropogénicas, entre las cuales se encuentran la generación de electricidad y calor, el transporte, así como los procesos de fabricación de una enorme variedad de productos, se ha producido un aumento en el uso de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón) que ha generado un impacto significativo en el medio ambiente derivado del aumento en las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI). Este aumento ha conllevado un agravamiento de las consecuencias producidas por el ya tan sufrido “cambio climático”. En este sentido, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es el gas de efecto invernadero mayoritario producido tanto por la quema de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón) como de manera inherente en determinados procesos industriales siendo el principal responsable del calentamiento global.

Es por este motivo, que durante el Acuerdo de París o COP21 (21ª Conferencia de las Partes o XXI Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático), celebrada en 2015, se planteó como objetivo a largo plazo evitar que el aumento de la temperatura del planeta superase los  $1,5^\circ\text{C}$  a finales de siglo. Para lograr este objetivo, se ha propuesto mejorar los procesos ya existentes y desarrollar otros nuevos más sostenibles, de manera que haya un impacto neto positivo en el medio ambiente ((IPCC), 2014). Pero no ha sido realmente hasta 2023 durante la COP28, cuándo se han fijado los objetivos para acelerar el cumplimiento de esta acción climática, apostando por la descarbonización energética (la cual implica la sustitución en el uso de los combustibles fósiles por alternativas limpias) como metodología para lograrlo (Empresas Españolas, 2023).

De entre todas las opciones exploradas para mitigar las emisiones de  $\text{CO}_2$  procedentes de grandes fuentes estacionarias, se ha encontrado que las tecnologías de captura de  $\text{CO}_2$  suponen una opción efectiva y fácilmente escalable. Considerando el proceso químico de generación de  $\text{CO}_2$ , se pueden identificar tres tecnologías principales para la separación y captura de  $\text{CO}_2$ : (1) captura postcombustión, (2) captura precombustión, y (3) oxidación, ilustradas en la Fig. 1 (Fernández Velasco, 2010).

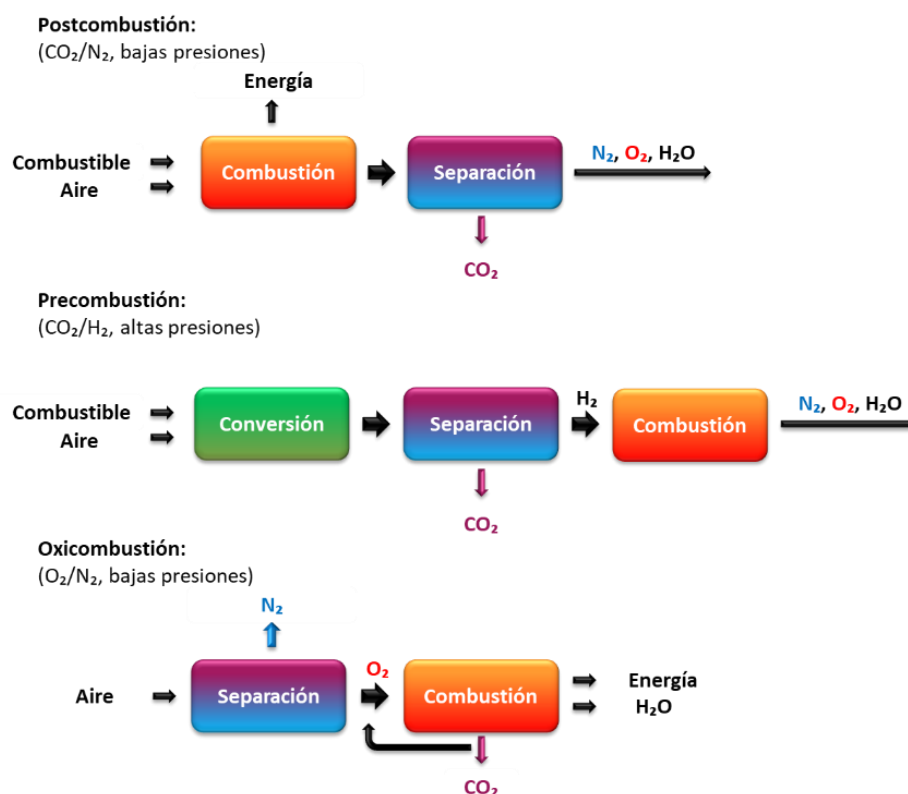


Fig. 1. Esquema de las tres tecnologías para captura de CO<sub>2</sub> (Querejeta Montes, 2019).

La captura **precombustión** se lleva a cabo en procesos de gasificación o reformado, donde tiene lugar la producción de un gas de síntesis (H<sub>2</sub> y CO) a alta presión (20-70 bar). En la **oxidación** se utiliza O<sub>2</sub> puro como comburente, obtenido mediante la separación del oxígeno y nitrógeno del aire.

Finalmente, en la captura **postcombustión**, el CO<sub>2</sub> se elimina del gas de chimenea producido tras la combustión a altas temperaturas y presión atmosférica. Esta separación es predominantemente de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> debido al alto contenido de nitrógeno en el aire utilizado tanto para la combustión como para ciertos procesos industriales.

Entre las tecnologías desarrolladas para la captura postcombustión, la adsorción con sólidos adsorbentes resulta una tecnología prometedora desarrollada en otras aplicaciones comerciales, en el que dependiendo del adsorbente elegido se llevará a cabo la separación de CO<sub>2</sub>. A través del diseño de la porosidad (tamaño, forma, volumen) y la química superficial del material adsorbente, la retención del CO<sub>2</sub> se ve favorecida en comparación con otros gases presentes en el efluente.

Existe una amplia gama de adsorbentes capaces de capturar el CO<sub>2</sub> procedente de fuentes industriales, entre los cuales destacan las zeolitas, los carbones activados o ACs

(acrónimo del inglés, *Activated Carbons*), los MOFs (acrónimo del inglés, *Metal Organic Frameworks*) y los COFs (acrónimo del inglés, *Covalent Organic Frameworks*) (Rodríguez-Reinoso Silvestre-Albero A Silvestre-Albero M E Casco et al., 2014). Un adsorbente adecuado para separar el CO<sub>2</sub> debe de tener unas características específicas como son: 1) elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, 2) elevada selectividad hacia el CO<sub>2</sub>, 3) ciclabilidad (al menos 1000 ciclos), 4) cinética rápida, 5) estabilidad frente al vapor de agua y gases ácidos, 6) facilidad de regeneración y, por último, pero no menos importante 7) bajo coste de producción.

En la actualidad, el desarrollo de materiales adsorbentes que puedan cumplir todos estos requisitos sigue siendo un reto para los investigadores. A pesar de los avances, todavía no se logró obtener un adsorbente que cumpla con todas las características deseadas, los adsorbentes más comúnmente utilizados presentan buenas características para la adsorción, aunque también muestran una serie de limitaciones. Por ejemplo, las zeolitas son intensivas de regenerar energéticamente hablando dada su predilección por el CO<sub>2</sub> y además se saturan rápidamente con la humedad por lo que ven reducida su capacidad. Los carbones activados por su parte son hidrófobos, lo que permite su uso en condiciones húmedas, aunque por otro lado presentan una capacidad de adsorción inferior en comparación con otros adsorbente. Por su parte los MOFs son muy sensibles a la hora de trabajar en condiciones húmedas y además su producción resulta compleja, tediosa y costosa.

Finalmente, los COFs son una nueva clase de materiales nanoestructurados porosos cristalinos que se caracterizan por su elevada superficie específica, lo que permite su aplicación para la adsorción de gases y además presentan una baja densidad relativa, lo que facilita su manejo y transporte. Otra ventaja significativa es su alta estabilidad térmica, que les permite operar eficazmente a temperaturas elevadas sin degradarse.

Por este motivo y dadas sus características, en este trabajo se plantea el desarrollo de COFs mediante un novedoso procedimiento de síntesis más sostenible que no solo sea efectivo, sino también ecológicamente responsable y permita desarrollar adsorbentes adecuados para captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.

## **1.2 BIOMASA COMO PRECURSOR PARA LA SINTESIS DE COFs**

La biomasa es una materia prima de origen renovable fácilmente disponible, que se encuentra distribuida geográficamente a nivel mundial y cuyo potencial está en aumento debido a su aprovechamiento como fuente de energía en procesos como la combustión directa, la co-combustión, la gasificación, ...etc.

Además, teniendo en cuenta el contexto de circularidad en el que Europa ha asumido un amplio abanico de acciones y ha establecido una ambiciosa hoja de ruta hacia una economía más neutra desde el punto de vista climático, el aprovechamiento de estos residuos biomásicos para la producción de materiales adsorbentes tiene cada vez más relevancia ya que se produce una correcta gestión del residuo, otorgándole un valor adicional y favoreciendo además la neutralidad en cuanto emisiones de GEI.

De este modo, en el presente trabajo se plantea la posibilidad de aprovechar residuos de origen biomásico para la obtención de COFs puesto que hasta el momento su síntesis implica tanto el uso de reactivos químicos como son la borazina, triazina, hidrazina entre otros..., como de disolventes orgánicos (dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), dioxano, mesitileno, ... etc.) que además de ser altamente volátiles, presentan características inflamables y tóxicas, que pueden dar lugar a un impacto ambiental negativo (Azadi & Dinari, 2023).

Para ello se ha decidido evaluar la potencialidad del uso directo del residuo de cañizo (sin tratamiento previo) como uno de los precursores en la formación del COF con el fin de llevar a cabo una síntesis más sostenible para el medio ambiente.

## **2 OBJETIVO**

El trabajo desarrollado en esta memoria se centrará en la evaluación del uso de biomasa como precursor para la síntesis de redes orgánicas covalentes (COFs) de una manera más sostenible.

El objetivo principal ha sido evaluar la potencialidad de una nueva ruta de síntesis de estos materiales partiendo directamente de biomasa sin pretratar y la evaluación de su idoneidad como COFs y su uso posterior como adsorbentes en procesos de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión. Para ello, se han desarrollado una serie de objetivos específicos como son:

- Evaluación de la metodología empleada durante el procedimiento de síntesis.
- Determinación de las características morfológicas de los materiales obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Caracterización textural de los mismos a través de isothermas de N<sub>2</sub> a -196°C y CO<sub>2</sub> a 0°C para evaluar su empleo como adsorbentes de CO<sub>2</sub>.

### **3 CONSIDERACIONES BÁSICAS**

### 3.1 REDES ORGÁNICAS COVALENTES (COFs)

Las redes orgánicas covalentes (COFs, acrónimo del inglés, *Covalent Organic Frameworks*) son materiales porosos cristalinos formados por la unión de moléculas orgánicas mediante enlaces covalentes que dan lugar a redes cristalinas en 2D y 3D (Icaza Uribe, 2022).

En 2005, el profesor Omar Yaghi y sus colaboradores introdujeron el concepto de COFs al sintetizar una red cristalina mediante la condensación del ácido diborónico y la condensación simultánea del mismo con hexahidroxitriphenileno, aplicando para ello el principio de la química reticular establecido en la síntesis de las redes orgánicas metálicas (MOFs, acrónimo del inglés, *Metal Organic Frameworks*) (Côté et al., 2005; Ding & Wang, 2012). Es por este motivo que acuñaron el término "*framework*" o red para resaltar la estructura cristalina distintiva de estos materiales, diferenciándolos de los polímeros comunes (Rodríguez Camargo, 2019).

De este modo, los COFs pueden ser obtenidos mediante la unión de enlaces covalentes de diferente naturaleza a partir de elementos como hidrógeno (H), boro (B), carbono (C), nitrógeno (N), silicio (Si) y oxígeno (O), en los que las moléculas que se unen para formar el COF se denominan "*linkers*" y el enlace que se forma durante la reacción se denomina "*linkage*" (Rodríguez Camargo, 2019).

#### 3.1.1 Características inherentes de los COFs

Estos materiales porosos cristalinos se caracterizan por su porosidad permanente, gran superficie específica derivada de sus enlaces covalentes, baja densidad relativa y elevada estabilidad térmica. Estas propiedades los hacen ideales para diversas aplicaciones, tales como el almacenamiento de gases, almacenamiento de energía, tratamiento de aguas, separación de gases, soporte para catalizadores y en el ámbito de sensores (Tan et al., 2023).

Cabe destacar que para que un material pueda ser denominado COF a nivel morfológico este debe de presentar dos picos característicos (ilustrados en la Fig. 2) en el espectro de difracción de rayos X (DRX) que son:

- Un primer pico muy intenso a bajo ángulo  $2\theta \approx 5^\circ$ , que corresponde a la difracción del plano 100 que representa el tamaño de poro de la estructura.
- Un segundo pico menos intenso, pero señal más ancha a  $2\theta \approx 26^\circ$ , que corresponde con el plano 001 y determina la distancia que existe entre las láminas del material.

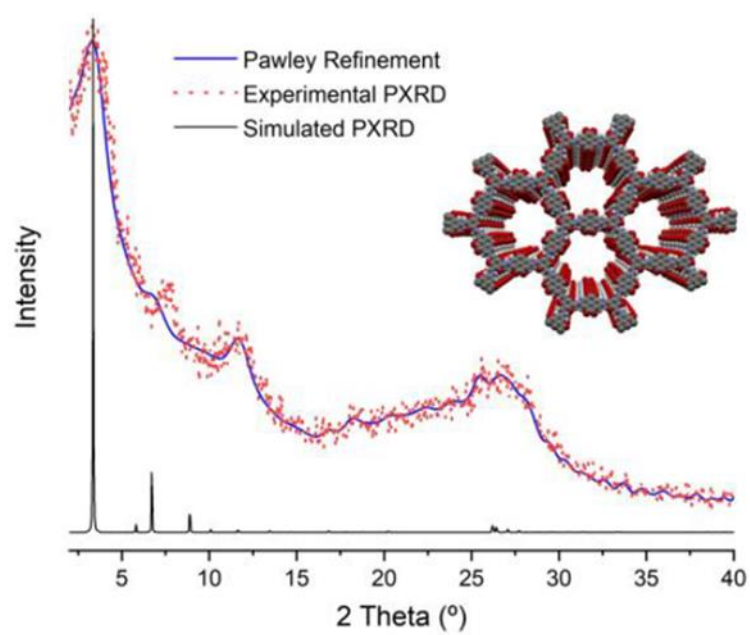


Fig. 2. Difractograma del DAPT-TFPCOF (De et al., 2021).

## **3.2 TIPOS DE COFs**

La clasificación de redes orgánicas covalentes puede ser realizada bien a través de su morfología o bien atendiendo al tipo de enlace que tiene lugar durante la formación del COF.

### **3.2.1 Atendiendo a su topología**

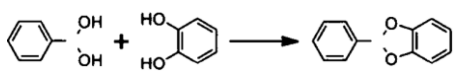
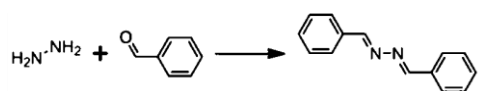
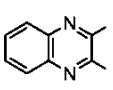
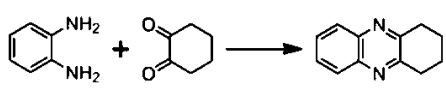
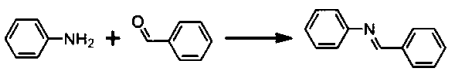
La determinación de la topología de la red es el primer paso en el diseño de un COF ya que permite predecir los puntos de unión que deben formar las subunidades y determinar el tipo de enlace. El diseño del esqueleto y el tamaño de poro de los COFs se basa en la geometría que adoptan la unión de las subunidades, las cuales forman polígonos específicos y rígidos. Dichos polígonos controlan el tamaño de poro del material y están regidos según la cantidad de enlaces que pueden formar sus subunidades, además de la geometría y longitud que estos poseen.

Las moléculas de precursor se unen mediante reacciones reversibles dando lugar a una red que puede ser bidimensional (2D) o tridimensional (3D). En los COFs bidimensionales los monómeros deben tener geometrías planas y rígidas, y sus sitios reactivos deben distribuirse en una geometría determinada para asegurar la orientación correcta de cada enlace covalente en la estructura (De et al., 2021; Icaza Uribe, 2022). En los COFs tridimensionales, al menos uno de los monómeros debe presentar una geometría ortogonal o tetraédrica para que se formen todos los enlaces covalentes. Sin embargo, la síntesis de estos materiales con red tridimensional resulta compleja (De et al., 2021).

### **3.2.2 Atendiendo a los tipos de enlace**

Además de determinar la topología que se requiere para la síntesis del COF, es sumamente importante incluir el tipo de reacción que se utilizará para su formación. La química orgánica ofrece una infinidad de combinaciones posibles en las que se pueden formar distintos tipos de enlaces covalentes. Sin embargo, la formación correcta del enlace es crucial para evitar defectos, y la naturaleza del mismo está relacionada con propiedades tan esenciales como la estabilidad del COF. Tal es la importancia del enlace, que solo las reacciones reversibles producen redes cristalinas. En la Tabla I, se muestran algunos de los enlaces más característicos y las propiedades que confieren a los COFs resultantes.

Tabla I .COFs según el tipo de enlace y sus características.

| Tipo de enlace                                                                                | Esquema de reacción                                                                | Características                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Éster borónico<br>C-B-O                                                                       |   | Alta área superficial<br>Alta estabilidad térmica<br>Propensos a hidrólisis |
| Azina<br>C=N-N=C                                                                              |   | Estabilidad térmica<br>Estabilidad química<br>Condiciones síntesis duras    |
| Fenazina<br> |   | Condiciones síntesis extremas<br>Alta conductividad eléctrica               |
| Imina<br>C=N                                                                                  |  | Reversibilidad<br>Rentabilidad<br>Alto rendimiento                          |

En este sentido, los primeros COFs sintetizados se basaron en enlaces éster borónico, los cuales resultan inestables en presencia de agua o en condiciones húmedas, limitando así sus aplicaciones. Ya en los últimos años, se ha explorado la síntesis mediante la formación de diversos enlaces, prestando especial atención a aquellos que puedan ser resistentes en medio ácido y básico.

Dentro de este grupo, los más estudiados han sido los COFs basados en enlaces imina gracias a la variedad de reacciones reversibles que pueden emplearse para su síntesis. Además, su formación resulta ventajosa por ser rentable y presentar un rendimiento elevado, aunque muestra el inconveniente de conducir a una menor cristalinidad (De et al., 2021; Icaza Uribe, 2022).

### 3.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE COFs

Una vez seleccionados los componentes que formarán parte de la red, lo único que queda es sintetizar el COF. En contraposición a lo que se cabría esperar, a pesar de la variedad de reacciones químicas que se pueden utilizar para construir la red, el enfoque experimental para llevar a cabo la mayoría de ellos es bastante similar. En este sentido, el método **solvothermal** es el más utilizado debido a su simplicidad, bajo coste y permite la obtención de materiales con una elevada cristalinidad. Para ello, se introducen los reactivos

en un reactor de teflón o de vidrio, los cuales se someten a temperaturas entre los 80 y 120°C asegurando así la reversibilidad de la reacción manteniendo unos tiempos de reacción que rondan entre las 24 y 72 horas. Más recientemente se ha recurrido al empleo de líquidos iónicos como solventes a través del **método ionotermal** dado que permiten realizar la síntesis a presión atmosférica y suponen una buena alternativa más sostenible en comparación con los solventes tradicionales (Icaza Uribe, 2022).

En el método de síntesis mediante **gota a gota** los reactivos se adicionan lentamente, de manera que se favorece el crecimiento lento y controlado de los núcleos de cristalización. Puede llevarse a cabo tanto a alta temperatura como a temperatura ambiente.

De otro modo, en la **síntesis sonoquímica** se aprovecha la potencia del ultrasonido para favorecer las reacciones de formación debido al aumento de velocidad de estas, lo que reduce significativamente los tiempos de reacción, siendo estos alrededor de 1 y 3 horas. Sin embargo, su compleja instrumentación lo convierte en una opción poco común.

En los últimos años, ha aumentado el interés en el empleo de las **microondas** como procedimiento para la obtención de COFs debido a su capacidad para proporcionar velocidades de reacción elevadas. Esto implica una reducción en el tiempo de reacción, un menor consumo de energía y un alto rendimiento. Sin embargo, presenta el inconveniente de que no todos los COFs pueden sintetizarse mediante este método, ya que requiere instrumentación especializada y el material obtenido no siempre alcanza una buena cristalinidad.

Asimismo, a pesar de que la ausencia en el uso de solventes convierte a la **síntesis mecanoquímica** en una alternativa menos contaminante que destaca además por su simplicidad y bajo coste, ésta se encuentra menos desarrollada debido a que sólo unos pocos COFs pueden ser sintetizados de esta manera.

### 3.4 SÍNTESIS DE COFs EN BASE SCHIFF

La síntesis de COFs fundamentada en la química de bases de Schiff da lugar a materiales con múltiples aplicaciones dada su estabilidad en diferentes medios, presentando además versatilidad durante la síntesis puesto que pueden ser obtenidos en un amplio rango de condiciones experimentales (incluso a temperatura ambiente); a partir de una gran variedad de precursores moleculares que además pueden ser depositados sobre varios sustratos para la obtención de materiales 2D. Finalmente, muestran una mejor estabilidad química frente a otros COFs y poseen una gran variedad de propiedades fisicoquímicas interesantes que permite su uso en un amplio abanico de potenciales aplicaciones.

### 3.5 ADSORCIÓN DE GASES

En la adsorción, tiene lugar la separación de un componente de una fase gaseosa (adsorbible) y su acumulación en la superficie de un sólido, conocido como adsorbente. Las moléculas del gas adsorbido en la superficie del sólido se denomina adsorbato (véase en la Fig. 3).

El adsorbente aporta el área superficial que se necesita para la adsorción selectiva de las especies que se pretende separar. Por eso, es crucial que el adsorbente presente una selectividad alta y una capacidad de adsorción elevada, ya que esta última define el tamaño y, por ende, los costes asociados a los lechos de adsorción.

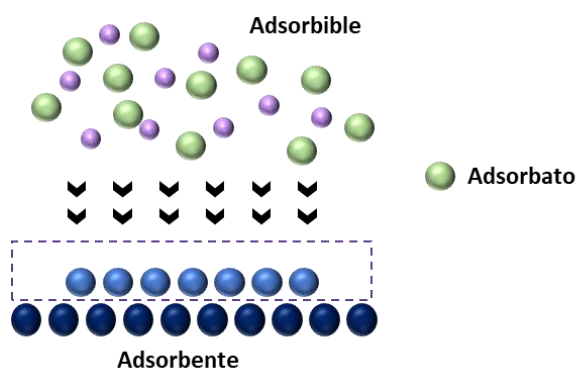


Fig. 3. Esquema ilustrativo del proceso de adsorción.

La adsorción es un proceso exotérmico, lo que significa que hay una disminución en la energía libre ( $\Delta G$ ) y en la entropía ( $\Delta S$ ), dado que el componente se organiza de manera más ordenada en el adsorbente que en su estado gaseoso (Ruthven, 1984). Es por este motivo que cualquier variación en las condiciones durante la adsorción puede provocar que las moléculas de gas adsorbido se desorban. El calor liberado durante la adsorción sirve como una medida directa de la fuerza del vínculo entre el adsorbato y la superficie (Patel et al., 2017; Sing, 1985).

#### 3.5.1 Tipos de adsorción

Existen dos tipos de adsorción caracterizados por la fuerza y naturaleza del enlace existente entre el adsorbato y adsorbente: adsorción física o *fisisorción* y adsorción química o *quimisorción* (Sing, 1982). La principal diferencia entre estos dos tipos de adsorción radica en que, en la adsorción física, el adsorbato mantiene su naturaleza química, mientras que en la adsorción química ocurre una transformación más o menos significativa que da lugar a una especie diferente, como se puede observar en la Fig. 4.

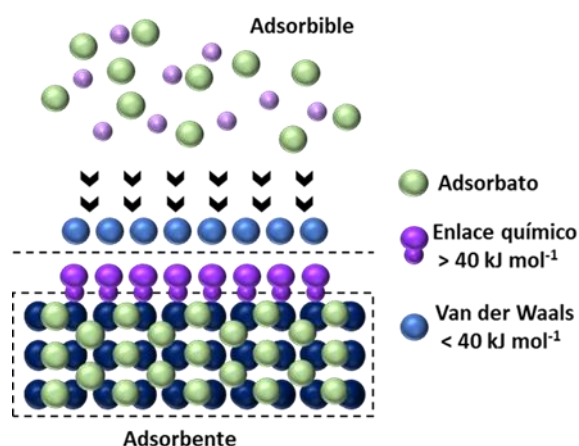


Fig. 4. Interacciones sólido-gas: fisisorción y quimisorción.

La *fisisorción* se caracteriza por los enlaces débiles (fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno) y calores de adsorción bajos ( $< 40 \text{ kJ/mol}$ ) entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente. Debido a que la energía es insuficiente para romper el enlace, la molécula fisisorbida mantiene su identidad, aunque su geometría puede verse afectada.

Se trata de un proceso no específico debido a la naturaleza de las fuerzas implicadas, lo que significa que no existe una selectividad marcada entre el adsorbato y el adsorbente. Este proceso se ve favorecido a bajas temperaturas y puede dar lugar a la formación de una multicapa de adsorbato. Además, el consumo energético requerido para la regeneración del adsorbente es menor debido a la debilidad de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

En la *quimisorción*, las moléculas de gas se adhieren a la superficie mediante enlaces químicos fuertes. A diferencia de la fisisorción, se ve favorecida por el incremento de la temperatura además de ser un proceso específico, debido a la naturaleza selectiva de los enlaces formados entre el adsorbato y el adsorbente. Como consecuencia de la ruptura y formación de enlaces que tiene lugar en este proceso, la molécula quimisorbida no conserva la misma estructura electrónica que tenía en fase gaseosa (Álvarez Merino et al., 2014).

Por último, es importante añadir que la adsorción de  $\text{CO}_2$  puede tener lugar mediante *fisisorción*, *quimisorción* o una mezcla de ambas. La naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente, la reactividad de la superficie, el área superficial del adsorbente, la temperatura y la presión resultan ser factores determinantes en el tipo de adsorción que tendrá lugar en un sistema adsorbato-adsorbente (Patel et al., 2017; Sing, 1985).

### 3.5.2 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción representan la variación de la cantidad adsorbida con la presión a una temperatura constante en un sistema adsorbato-adsorbente, lo que refleja el equilibrio de adsorción (Ángel Álvarez Merino Francisco Carrasco Marín Francisco José Maldonado Hódar et al., 2014). Experimentalmente, se determina, para cada presión, el volumen adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio, o la variación de masa que experimenta el adsorbente bajo una presión dada en equilibrio con el adsorbato en los sistemas gravimétricos.

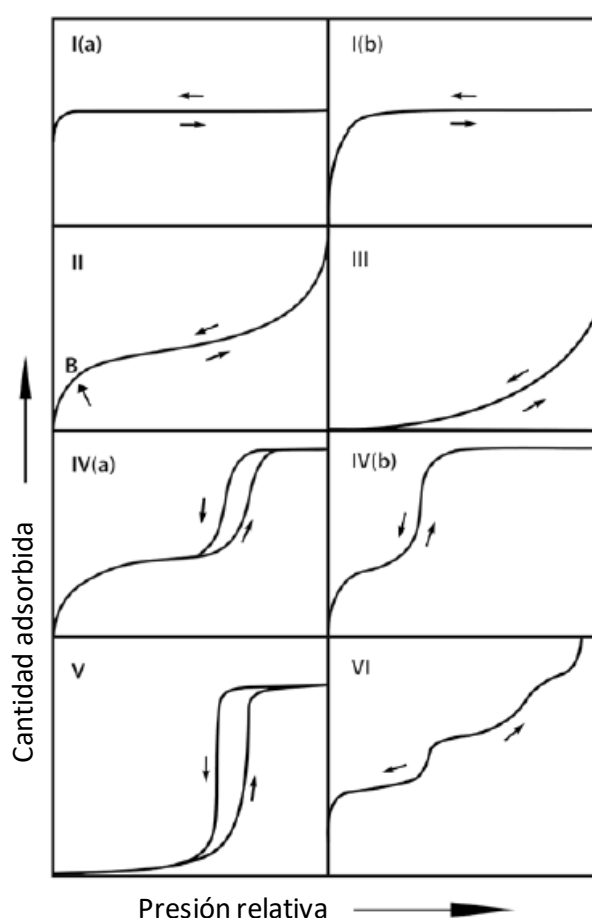


Fig. 5. Clasificación de las isotermas de acuerdo con la IUPAC. (Sing, 1985)

La forma de la isoterma depende de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato. Según la IUPAC (acrónimo en inglés de *International Union of Pure and Applied Chemistry*), las isotermas de fisisorción se pueden agrupar en seis categorías. Desde 2015, se han identificado y delimitado diversos subtipos de materiales basados en ciertas particularidades de sus estructuras porosas como se puede observar en la Fig. 5 (Álvarez Merino et al., 2014; Sing, 1985; Thommes et al., 2015).

La **isoterma tipo I**, también conocida como tipo Langmuir, es característica de procesos en los que el llenado de los microporos ocurre mediante una adsorción en monocapa. Esta clasificación distingue entre el tipo I (a), que corresponde al llenado de microporos estrechos, y el tipo I (b), asociado a la presencia de poros anchos. En este tipo de isoterma, la adsorción está limitada por el volumen de los microporos disponibles.

La **isoterma tipo II** se refiere a procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporos. El punto B en esta isoterma indica el valor de la presión relativa en el cual se completa la monocapa y comienza la adsorción multicapa. Se produce un rápido ascenso que corresponde con la formación de la primera capa, la cual tiene una constante de formación mayor comparada con el resto de las capas (entalpía de formación más negativa que el resto de capas). Al aumentar la presión aumenta de manera progresiva la adsorción multicapa.

La **isoterma tipo III** indica la existencia de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. Esto resulta en una baja adsorción a bajas presiones relativas ya que la interacción superficial solido-gas es casi inexistente por lo que el estudio de estos procesos es bastante difícil. También corresponde a una adsorción multicapa, pero la constante de equilibrio es la misma para la formación de las capas.

La **isoterma tipo IV** es distintiva de los adsorbentes mesoporosos. El bucle de histéresis se genera debido a la condensación capilar. Hay dos variantes de la isoterma tipo IV: tipo IV (a), mucho más común, y tipo IV (b), que son completamente reversibles y se observan en pocas estructuras mesoporosas. Ejemplos representativos de este tipo de isothermas son las sílices y las alúminas.

La **isoterma tipo V** es poco común y la más compleja a la hora de interpretarla, al compararla con las del tipo III, se puede ver que en estas hay un bucle de histéresis. Indica una afinidad baja entre el adsorbato y el adsorbente, y la histéresis está asociada con el llenado de los poros.

Para finalizar, la **isoterma tipo VI** es característica de la adsorción multicapa de gases nobles sobre superficies no porosas altamente uniformes, en donde cada escalón representa la adsorción de una capa adicional de moléculas, alcanzando típicamente un total de 2 o 3 capas. La forma de este escalón puede variar en función de la temperatura y las características específicas del sistema.

Según la IUPAC, las isothermas para sólidos mesoporosos con ciclos de histéresis pueden ser agrupadas en 6 categorías, como se puede ver en la Fig. 6.

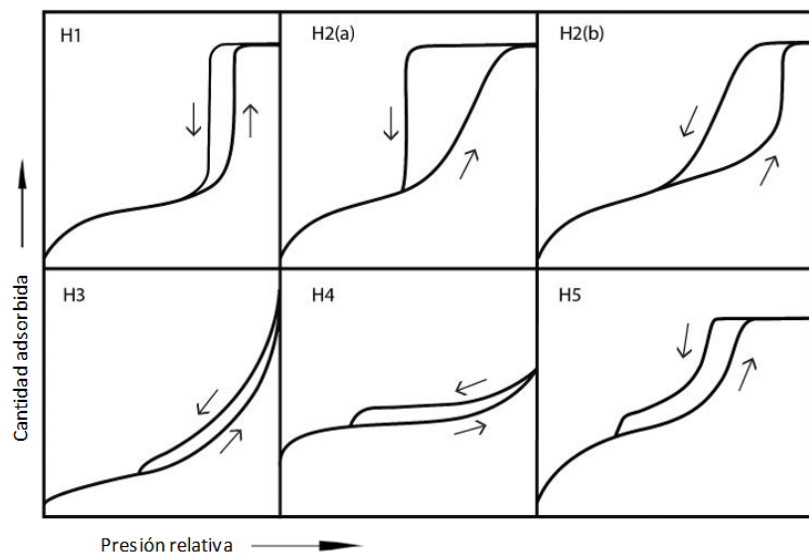


Fig. 6. Clasificación de los bucles de histéresis.(Thommes et al., 2015)

El ciclo de histéresis de **tipo H1**, está asociado a adsorbentes con mesoporos de un tamaño bien definido, mientras que el ciclo de histéresis de **tipo H2**, es característico de adsorbentes en el que el tamaño y forma de los poros no está bien definido. Existen dos variantes de este tipo de ciclo de histéresis H2, el tipo H2 (a), atribuido a la presencia de cuellos de poro de tamaño uniforme mucho más común, y el tipo H2 (b), atribuido a la presencia de cuellos de poro, pero de un rango amplio de tamaños.

El ciclo de histéresis de **tipo H3**, se trata de una adsorción de tipo II y no presenta límite de adsorción a altas presiones relativas, es típica de materiales macroporosos y de agregados de partículas planas no rígidas que forman poros tipo rendija. Sin embargo, el ciclo de histéresis de **tipo H4**, está asociada a la presencia de poros estrechos tipo rendija, pero la adsorción es una mezcla de las isothermas tipo I y II.

Por último, el ciclo de histéresis de **tipo H5**, es muy poco común. Se trata de sólidos con estructuras que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados.

Cuando nos encontramos con un material que presenta características debidas a dos porosidades diferentes, la clasificación del tipo de isothermas puede volverse complicada.

### 3.5.3 Textura porosa de los adsorbentes

La IUPAC define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas (Sing, 1985). La textura porosa de un material viene definida por la presencia y características de los poros en su estructura, los cuales pueden variar en tamaño, forma y distribución, y todo esto influye además de manera significativa en sus distintas propiedades y aplicaciones.

De acuerdo con la IUPAC, los poros se clasifican en 3 tipos (véase Fig. 7) basándose en el diámetro de los mismos (Sing, 1985):

- *Microporos*, tienen un diámetro de poro menor a 2 nm. Son característicos de materiales con poros extremadamente pequeños como zeolitas y algunos carbones activados.
- *Mesoporos*, tienen un diámetro de poro comprendido entre 2-50 nm. Se encuentran en materiales como la sílice mesoporosa y algunos óxidos metálicos.
- *Macroporos*, tienen un diámetro de poro mayor a 50 nm, se encuentran en materiales como son las cerámicas o polímeros porosos.

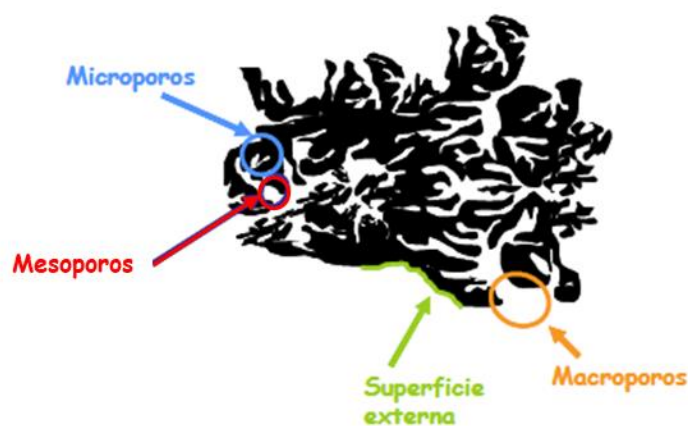


Fig. 7. Esquema de la clasificación de tamaños de poro establecida por la IUPAC (Fernández Velasco, 2010).

Por este motivo, la caracterización textural de los materiales adsorbentes es un factor crucial en la adsorción. Para comprender la cinética y el proceso de adsorción, así como el equilibrio termodinámico, es necesario conocer ciertos parámetros, como la presencia de poros, su tamaño, forma y el área superficial equivalente del material.

Para el estudio de la textura de los adsorbentes, no solo se emplea la adsorción física de gases y vapores, sino que también se emplean otras técnicas analíticas, cada una con sus

propias ventajas y aplicaciones específicas. Entre estas técnicas se encuentran la porosimetría de mercurio, la dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS), la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM). Sin embargo, entre todas ellas, destaca la adsorción física de gases y vapores como la técnica más ampliamente utilizada debido a su capacidad para cubrir un amplio intervalo de porosidad.

Además, la adsorción física ofrece una metodología sencilla y robusta para determinar parámetros fundamentales como el área superficial, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros, lo que la convierte en una herramienta indispensable en la caracterización textural de los materiales adsorbentes.

Entre las técnicas de adsorción física de gases, se pueden destacar las isothermas de  $N_2$  y  $CO_2$ . El  $N_2$  es uno de los adsorbtivos más utilizados, a temperaturas de  $-196^\circ C$ , lo que supone una desventaja debido a que a esta baja temperatura de adsorción las cavidades más estrechas se llenan más lentamente por lo que se tarda mucho en alcanzar el equilibrio. No obstante, el  $CO_2$  se adsorbe más rápido debido a la temperatura de adsorción,  $0^\circ C$ , lo que favorece la difusión y la adsorción resulta ser más eficiente.

Las isothermas de adsorción de  $CO_2$  aportan información acerca de la ultramicroporosidad, es decir, poros con un tamaño por debajo de 0,8 nm, siendo esta porosidad importante para diversas aplicaciones y permite comprender las propiedades de los materiales adsorbentes mediante su estudio.

La **caracterización textural** implica la determinación de varios parámetros clave: la superficie específica, que se refiere al área superficial por unidad de masa del sólido; el volumen específico de poros, que representa el volumen total de poros por unidad de masa del sólido; el tamaño o anchura de los poros; y la distribución de tamaños de poros, que indica la proporción de poros presentes en una muestra en función de su tamaño.

#### Superficie BET

La ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (conocida como ecuación BET) es fundamental en la caracterización textural de sólidos para determinar la superficie específica, siendo esta, el parámetro más relevante ya que caracteriza y diferencia los diferentes sólidos desde el punto de vista de su capacidad adsorbente (Centeno & Stoeckli, 2010). Esta ecuación, ampliamente utilizada, se basa en la consideración de que las únicas fuerzas responsables del proceso de adsorción son las fuerzas de Van Der Waals.

El modelo presupone una superficie uniformemente energética, donde todos los centros de adsorción son equivalentes, al mismo tiempo que postula que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación.

$$\frac{1}{n^a(1-X)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{1}{n_m^a C} \left[ \frac{1-X}{X} \right] \quad [1]$$

Al linealizar la isoterma de N<sub>2</sub> empleando la ecuación BET (4), permite determinar la capacidad de adsorción de la monocapa  $n_m^a$ , donde X representa la presión relativa  $p/p^0$ ,  $n^a$  es la cantidad adsorbida de gas a la presión p, y C es un parámetro vinculado al calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

A pesar de que es un método rápido y sencillo, la superficie que se obtiene es una “superficie aparente” que corresponde al volumen adsorbido como líquido transformado en superficie (Centeno & Stoeckli, 2010).

#### Volumen de microporos

La teoría del llenado del volumen de microporos propuesta por Dubinin en 1965, describe la adsorción física de gases y vapores. Este es un método diferente al que implica el método BET, se trata de un método empírico en el que se tienen en cuenta las diferentes energías de adsorción. Por ello, en sólidos microporosos, resulta más adecuado utilizar el concepto de volumen de poros en lugar del de área superficial.

La expresión fundamental de la teoría de Dubinin es la ecuación de Dubinin-Astakhov (DA), la cual puede ser expresada de la siguiente manera (Centeno & Stoeckli, 2010):

$$W = W_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad [2]$$

Donde  $W$  [cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>] es el volumen adsorbido a una determinada temperatura y presión relativa,  $W_0$  [cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>] el volumen total de microporos accesible al adsorbato,  $E_0$  [kJ mol<sup>-1</sup>] es la energía característica, A el potencial termodinámico que corresponde a  $RT \ln \left( \frac{p^0}{p} \right)$ ,  $\beta$  el coeficiente de afinidad que es característica de cada adsorbato ( $\beta_{N_2} = 0,33, \beta_{CO_2} = 0,36$ ), n es el parámetro de heterogeneidad de la muestra, siendo n=2 para materiales con microporosidad homogénea donde la ecuación se reduce a la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR).

Aplicando logaritmos a la ecuación de DR y representan  $\ln W$  frente  $\left(\frac{A}{\beta}\right)^2$  se obtiene una recta cuya intersección con el eje de ordenadas da el valor del volumen de microporos. La pendiente de dicha recta permite conocer la energía característica  $E_0$  la cual está inversamente relacionada con el tamaño medio de los microporos  $L_0$  por medio de la siguiente ecuación:

$$L_0(nm) = \frac{10,8}{E_0(kJmol^{-1}) - 11,4} \quad [3]$$

Para microporos en forma de rendija (más habituales en carbones activados) el área superficial correspondiente ( $S_{mi}$ ) viene determinada por la ecuación:

$$S_{mi}(m^2 g^{-1}) = 2000 \frac{W_0(cm^3 g^{-1})}{L_0(nm)} \quad [4]$$

## **4 MATERIALES Y MÉTODOS**

#### 4.1 CAÑIZO COMO PRECURSOR DE ORIGEN BIOMÁSICO

El cáñamo es una planta versátil que puede ser empleada en una amplia variedad de aplicaciones industriales dependiendo de la parte de la planta que se utilice (véase Fig. 8). En este sentido, las semillas pueden ser utilizadas en la elaboración de aceite, alimentos, pinturas y productos de cosmética; mientras que el tallo puede ser usado fundamentalmente para la generación de diferentes materiales como: cuerdas, papel, aislamiento y textiles. Por último, las raíces se emplean tanto para la obtención de medicamentos como pueden ser aplicadas como sustrato orgánico (Ahmed et al., 2022; Naeem et al., 2023). Debido a este amplio abanico de aplicaciones, la industria del cáñamo ha crecido exponencialmente en los últimos años y se estima que en el año 2027 se produzca un aumento del 34,9% en la producción de cáñamo, lo que hace fundamental la búsqueda de formas de aprovechamiento de los residuos derivados de su uso (Hemp Fiber Global Market Report 2023, 2023).

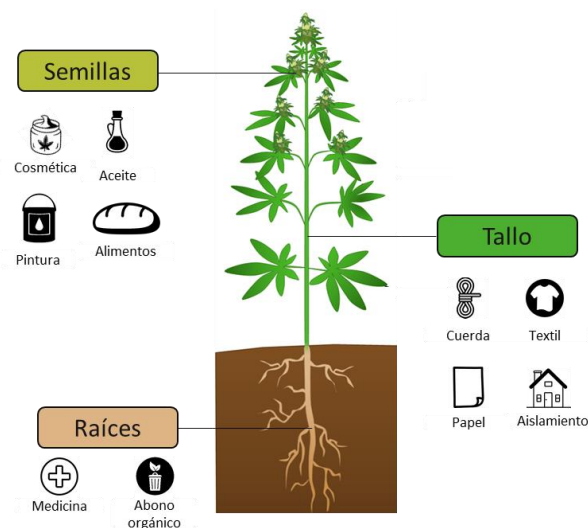


Fig. 8. Aplicaciones de la planta de cáñamo.

Además de todo lo expuesto anteriormente, este residuo de origen biomásico se encuentra disponible en nuestra comunidad autónoma como resultado de las actividades industriales llevadas a cabo por una empresa agrícola denominada *Cáñamo Valley*, situada en Valpiñuela, Ribadesella (Asturias) y que se especializa en la obtención de productos procedentes del cáñamo.

Es por este motivo y por tratarse además de una biomasa de fácil tratamiento lo que ha convertido a este residuo biomásico en idóneo para la síntesis de nuestros materiales.

El cañizo recepcionado presentaba un tamaño de partícula muy superior al determinado para realizar la síntesis del COF y es por ello que fue necesario molerlo. A tal

efecto, se empleó un molino de corte Retsch SM 2000 como el que puede observarse en la Fig. 9 a) que permite la molienda de muestras blandas semiduras, duras, elásticos y que consta de una gama de tamices de fondo de diferentes tamaños, adecuado para moler muestras que no requieren de fuerzas extremadamente altas.

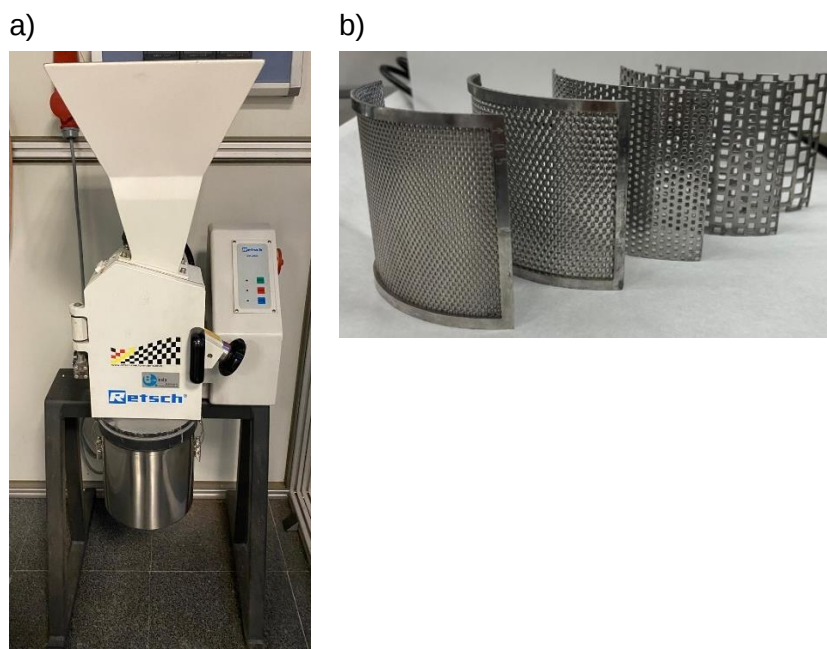


Fig. 9. Imágenes de: a) molino de corte Retsch SM 2000 y b) mallas de corte.

El equipo dispone de mallas con diferente tamaño (8,4,2,1 y 0,5 mm) en función del tamaño que se desee (véase Fig. 9 b)). Para llevar a cabo el proceso de molienda, la biomasa se introduce por la tolva situada en la parte superior del equipo y ésta por gravedad cae poniéndose en contacto con las cuchillas que se encuentran situadas encima de la malla correspondiente al tamaño de partícula deseado. Se comienza utilizando una malla con un tamaño de grano mayor y se va reduciendo progresivamente en cada etapa hasta llegar a la fracción deseada. La biomasa molida se recoge en el recipiente ubicado en la parte inferior. En nuestro caso, el cañizo se ha molido hasta alcanzar un tamaño de 2 mm y se ha procedido posteriormente a su tamizado.

Después de realizar la molienda, se procedió al tamizado empleando un sistema de tamices manuales, seleccionando para ello dos fracciones con un tamaño de malla de 500  $\mu\text{m}$  y otro con un tamaño de malla de 212  $\mu\text{m}$ . En la Fig. 10 se muestra una imagen del tipo de tamices empleado.



Fig. 10. Tamiz Retsch.

Finalmente, la fracción seleccionada para llevar a cabo la síntesis ha sido aquella entre 212-500  $\mu\text{m}$  (véase Fig. 11).



Fig. 11. Fracción de cañizo molido y tamizado entre 500 y 212 $\mu\text{m}$ .

## 4.2 PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DEL COF

Tras una búsqueda bibliográfica exhaustiva sobre la síntesis de COFs a partir de biomasa y ante la escasa información encontrada al respecto, el método seleccionado para la síntesis del material fue el desarrollado por Li et al. (Li et al., 2023), en donde se obtiene un COF a partir de una lignina de origen comercial mediante el método solvotermal empleando agua como disolvente.

Este proceso para la síntesis del COF basado en la química de bases Schiff (Icaza Uribe, 2022), dónde tiene lugar la condensación entre un grupo aldehído y/o cetona y una amina, dando como resultado una imina (véase Fig. 12), tuvo lugar en diferentes etapas.

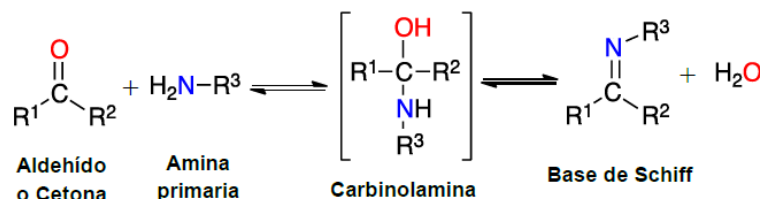


Fig. 12. Esquema general de la formación de una base de Schiff.

De acuerdo con Li et al. el mecanismo empleado para la síntesis de estos materiales fue el siguiente: en primer lugar, se disolvieron 0,5 g de lignina, 80 mg de NaOH, 0,5 g de OPD y 20 mL de una disolución acuosa de PFA al (0,05-2,0 %) en peso y se agitó con un agitador magnético a 80°C durante 3 horas para formar una disolución homogénea. Luego se añadieron 100,0 mg de persulfato de amonio (APS). Después de sonicar durante 30 minutos, se añadieron 200,0 mg de p-tolueno sulfonamida (PTSA) a la mezcla, seguido se sonicó durante 60 minutos. La mezcla fue transferida a un reactor de teflón de 50 mL, el cual fue sellado en un autoclave de acero inoxidable, que se calentó a 120°C durante 24 h. Posteriormente, se dejó enfriar el autoclave hasta temperatura ambiente, y los productos obtenidos se lavaron con H<sub>2</sub>O (40 mL x 3), N, N-dimetilformamida (DMF, 40 mL x 3) y etanol (40 mL x 3). Finalmente, el disolvente fue sustituido por n-hexano y eliminado a 70°C durante 12 h para obtener los LIGOPD-COPs. En la Fig. 13 se puede observar el esquema de prepararon de estos materiales (Li et al., 2023).



Fig. 13. Esquema general de la preparación de LIGOPD-COPs (Li et al., 2023).

Según los autores, en este proceso en concreto la reacción que tiene lugar implica la reacción en base Schiff entre las quinonas procedentes de la oxidación de la lignina y los grupos amino de la **parafenilendiamina (OPD)** catalizada en presencia de **ácido p-toluenosulfónico** o **ácido tosílico (PTSA)** (Li et al., 2023).

Para que todo ello ocurra, el **paraformaldehído (PFA)** se despolimeriza en presencia de **hidróxido de sodio (NaOH)**, dando lugar a formaldehído. Este formaldehído no solo actúa de amino protector para mejorar la estabilidad del OPD, sino que también actúa como modulador para controlar la tasa de alimentación del mismo. Este control de la tasa de alimentación reduce la velocidad de reacción de condensación de las iminas, lo que contribuye a la corrección de errores en la estructura, favoreciendo así una estructura cristalina termodinámicamente más estable en lugar de formar un material amorfo. Además, el **persulfato de amonio (APS)** bajo condiciones de calentamiento, facilita la oxidación de los grupos quinona de la lignina para que tenga lugar la reacción de síntesis (Li et al., 2023).

#### 4.2.1 Procedimiento objeto de este trabajo

El dispositivo utilizado para la síntesis está compuesto por varios componentes esenciales para garantizar un proceso eficiente y controlado. En primer lugar, cuenta con una placa calefactora con agitación que permite una mezcla homogénea de los reactivos mientras se aplica calor de manera uniforme. Esta placa está equipada con una sonda de temperatura, lo que permite un control preciso de la misma durante la síntesis, asegurando que las condiciones sean óptimas para la reacción.

Además, el sistema incluye un sistema de reflujo, con el fin de evitar la evaporación del disolvente durante el proceso. El reflujo permite que los vapores del disolvente se condensen y regresen al recipiente de reacción, previniendo la evaporación y garantizando por tanto la disolución y mezcla de los reactivos involucrados en la síntesis.

Para garantizar un calentamiento homogéneo de la disolución, se utiliza un matraz de bola que a su vez es sumergido en un recipiente lleno de agua. Este recipiente está equipado con bolas de plástico flotantes que cubren la superficie del baño de agua ejerciendo como barrera térmica para evitar la evaporación del agua y garantizar así una temperatura constante en el baño térmico.

En resumen, este dispositivo de síntesis combina elementos de calentamiento preciso, agitación efectiva y control de evaporación para crear un ambiente de reacción óptimo.



Fig. 14. Dispositivo empleado.

De este modo partiendo de la biomasa molida y tamizada a un tamaño de 212-500  $\mu\text{m}$ , se añadieron al matraz de bola 2,25 g de cañizo (el cálculo de la cantidad de cañizo necesario se muestra en detalle en el Apéndice B.1), 80 mg de NaOH, 0,5 g de OPD y 20 mL de una disolución de PFA al 0,05% en peso. La mezcla resultante fue calentada y agitada magnéticamente durante 3 horas a 80°C utilizando el dispositivo de reflujo descrito anteriormente. Después, se agregaron 100 mg de APS y fue sometida a sonicación durante 30 minutos. Finalmente, se añadieron 200 mg de PTSA y fue sometida nuevamente a sonicación durante 60 minutos.

La mezcla resultante se transfirió a un reactor de teflón que a su vez se introdujo en un autoclave de acero inoxidable (véase Fig. 15), el cual fue cerrado mediante un roscado manual hasta que ofreció resistencia, después para asegurar su correcto sellado, éste fue inmovilizado en una base y apretado gracias a la ayuda de una llave específica a tal efecto. Posteriormente, el reactor se introdujo en una estufa de vacío y se mantuvo a una temperatura constante de 120°C durante 24 horas.



Fig. 15. Reactor empleado para la síntesis solvotermal.

Una vez transcurridas 24 horas se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente, y posteriormente se procedió a realizar el lavado del material sintetizado. El lavado se llevó a cabo en cuatro etapas empleando en cada una de ellas los diferentes disolventes enumerados en el apartado 4.2: primero, se realizó un lavado con agua destilada (40 mL x 3); posteriormente se realizó un segundo lavado con N, N- dimetilformamida (DMF, 40 mL x 3) y en último lugar se empleó etanol como disolvente (40 mL x 3). Tras esta tercera etapa con etanol, el disolvente fue intercambiado por n-hexano (20 mL) y el producto resultante se mantuvo en agitación durante 12 horas a 70°C para asegurar la completa eliminación del mismo. En la Fig. 16, puede verse un esquema simplificado de los distintos pasos implicados en la síntesis del material.

Una vez obtenido el material sintetizado éste fue sometido a una caracterización exhaustiva para evaluar tanto sus propiedades morfológicas, así como sus características para ser empleado como adsorbente en procesos de captura de CO<sub>2</sub>.

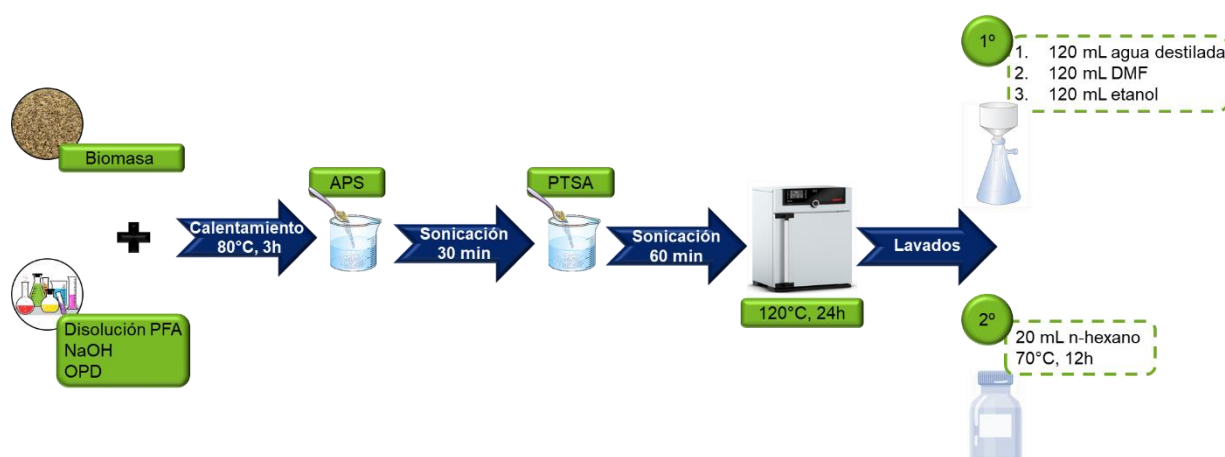


Fig. 16. Esquema del proceso de obtención del material.

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICA

#### 4.3.1 Adsorción física de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>

La caracterización textural de los COFs se llevó a cabo mediante adsorción física de N<sub>2</sub> a -196°C, en un equipo Micromeritics ASAP 2010, y CO<sub>2</sub> a 0°C en un equipo Micromeritics TriStar 3000 (véase Fig. 17).

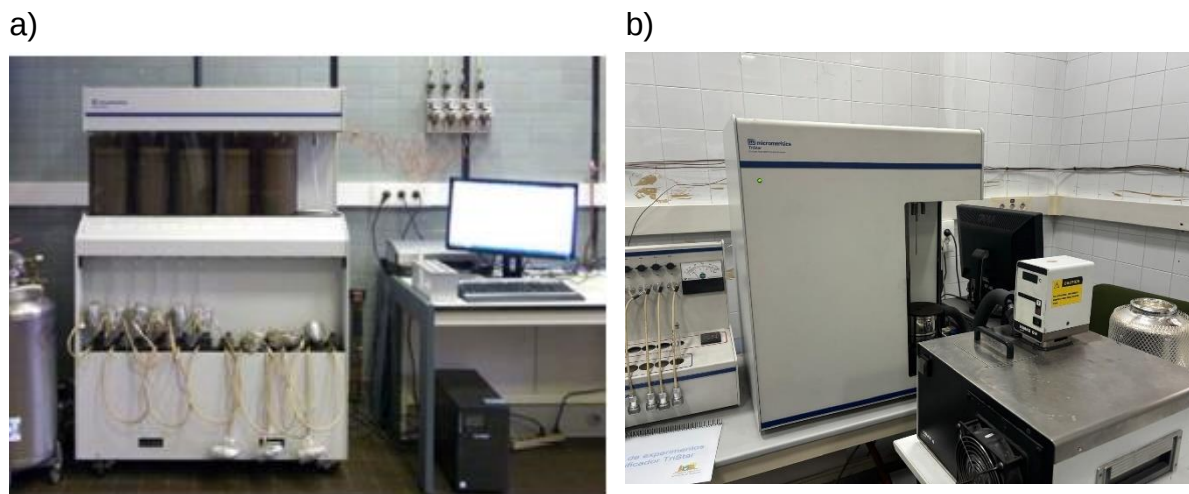


Fig. 17. Equipos Micromeritics: (a) ASAP 2010 y (b) TriStar 3000.

El equipo ASAP 2010 (acrónimo del inglés, Accelerated Surface Area and Porosimetry System) de Micromeritics proporciona mediciones de alta calidad del área superficial (BET) y la porosidad en diversos tipos de materiales sólidos, basándose en la teoría de adsorción de gases. El equipo TriStar 3000 utiliza los principios de adsorción física y condensación capilar para obtener información sobre la superficie y la porosidad de un material sólido.

A tal efecto, las muestras fueron desgasificadas previamente durante toda la noche a 100°C y vacío. El uso de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> como adsorbatos proporciona formación complementaria acerca de la textura porosa de las muestras. A continuación, en la Tabla II se muestra un resumen de la metodología empleada para la caracterización de la textura porosa de los materiales. se presenta un resumen de la metodología empleada para la caracterización de la textura porosa de los materiales. Los modelos y expresiones utilizados para la determinación de los parámetros texturales han sido detalladamente descritos en el apartado 3.5.3 de consideraciones básicas.

Tabla II. Caracterización textural a partir de la adsorción física de N<sub>2</sub> a -196°C y CO<sub>2</sub> a 0°C.

| Adsorción física de N <sub>2</sub> a -196°C |                |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Volumen de microporos                       | V <sub>p</sub> | Cantidad de N <sub>2</sub> adsorbido a una presión relativa de 0,99.                                                                                                                                                                                                             |
| Área superficial                            | BET            | Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller.                                                                                                                                                                                                                                              |
| Adsorción física de CO <sub>2</sub> a 0°C   |                |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Tamaño medio de poro                        | L <sub>0</sub> | Ecuación de Stoeckli-Ballerini.                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Volumen de microporos                       | W <sub>0</sub> | Ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) asumiendo una densidad de la fase adsorbida de 1,023 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> para CO <sub>2</sub> , un área de sección transversal de 0,187 nm <sup>2</sup> y finalmente un coeficiente de afinidad de 0,36 para CO <sub>2</sub> . |

#### 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

##### 4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona información detallada sobre la naturaleza y morfología de las muestras mediante el barrido de la superficie del sólido mediante un rastreo programado con un haz de electrones de alta energía. De este haz primario, una fracción de electrones sufre choques elásticos con la muestra y rebota, generando electrones retrodispersados, mientras que otra fracción arranca electrones de la muestra, produciéndose de esta manera electrones secundarios. Estos electrones secundarios permiten obtener una imagen detallada de la morfología superficial de la muestra.

En este trabajo se empleó el microscopio electrónico de barrido FEI QUANTA FEG 650 (véase Fig. 18), que ofrece imágenes de alta resolución en condiciones de alto vacío, bajo vacío y vacío extendido (SEM ambiental o ESEM), permitiendo la caracterización de una amplia variedad de muestras, incluyendo muestras conductoras, no conductoras y húmedas.

Debido a que el material se sintetiza a partir de biomasa las muestras fueron metalizadas, es decir, recubiertas con una capa fina de iridio con el fin de aumentar su conductividad y mejorar de esta manera la resolución de las imágenes obtenidas. Se utiliza iridio en el análisis debido a sus propiedades únicas como metal con un tamaño de grano extremadamente pequeño, lo que permite una visualización detallada de la topografía del material en estudio sin alterar la rugosidad de las superficies.

Para llevar a cabo el análisis, se emplea un detector de electrones secundarios, ya que este tipo de detector es especialmente adecuado para observar la topografía y la forma del material con una alta definición. Esto permite obtener imágenes detalladas y claras de la

topografía del material, facilitando así un análisis más preciso de sus características estructurales y morfológicas.



Fig. 18. Equipo FEI QUANTA FEG 650.

#### 4.4.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva de caracterización que se utiliza para estudiar la estructura cristalina de los materiales. Al interaccionar un haz de rayos X con un compuesto cristalino se produce un fenómeno de difracción de rayos X de una determinada longitud de onda.



Fig. 19. Equipo Bruker D8 Advance.

Los experimentos de difracción de rayos X para la evaluación de la cristalinidad de las muestras se llevaron a cabo en un equipo Bruker D8 Advance, ilustrado en la Fig. 19, con un tiempo de recolección de 0,5 s por paso, con un barrido  $2\theta$  desde 2 hasta  $60^\circ$  y un tamaño de paso angular de  $0,02^\circ$ . Este equipo puede ser utilizado para la investigación de una amplia gama de materiales, la identificación cualitativa y el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos.

#### Índice de cristalinidad

La cristalinidad hace referencia al orden estructural de un sólido. El índice de cristalinidad es una medida empírica que indica el grado pureza y la estructura cristalina de un sólido que se lleva a cabo por DRX. Este parámetro será calculado partiendo del método empírico Segal, representado por la siguiente ecuación:

$$CI\% = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad [5]$$

Donde,  $I_{002}$  es la máxima intensidad de difracción en el plano 002 a un ángulo ( $2\theta$ ) entre  $21$  y  $23^\circ$  que representa tanto materiales cristalinos como amorfos.  $I_{am}$  es la intensidad de difracción del material amorfo, que se toma a un ángulo ( $2\theta$ ) entre  $18$  y  $20^\circ$  donde la intensidad es mínima (Dai et al., 2013).

## **5 RESULTADOS Y DISCUSION**

## 5.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COF

Teniendo en cuenta la referencia de partida desarrollada previamente en el apartado 4.2, el material procedente de lignina comercial denominado LIGOPD-COPs fue sintetizado valorando diferentes concentraciones de PFA y éstos llegaron a la conclusión de que aquel material que presentaba unas mejores características cristalinas era aquel sintetizado para una concentración de PFA de 0,05%. Por tanto, se decidió fijar como síntesis de referencia esta composición de partida para desarrollar el material. Además, como se pretendía emplear la biomasa de partida sin realizarle ningún tipo de extracción de sus componentes unitarios (ha de recordarse que la bibliografía de referencia emplea lignina comercial de partida), se procedió a realizar el cálculo de la cantidad de cañizo equivalente a los 0,5 g de lignina comercial empleada en la bibliografía de referencia partiendo de los datos proporcionados por los métodos de extracción desarrollados en el Apéndice B1.

El material obtenido bajo estas condiciones de síntesis fue evaluado, desde el punto de vista tanto de las características morfológicas (XRD, SEM) que debe poseer un material para poder ser denominado COF, como texturales (adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$ ) para ser considerado un buen adsorbente de  $CO_2$ , y que ya han sido previamente descritas en los apartados 4.3 y 4.4.

En primer lugar, si nos referimos a su morfología, e incidiendo más concretamente en su cristalinidad, en la Fig. 20 se muestran los difractogramas tanto de los materiales de partida (cañizo y reactivos involucrados durante la síntesis) así como del “COF” resultante sintetizado para un contenido de 0,05% PFA, al cual nos referiremos de aquí en adelante como BCOF 0,05%PFA.

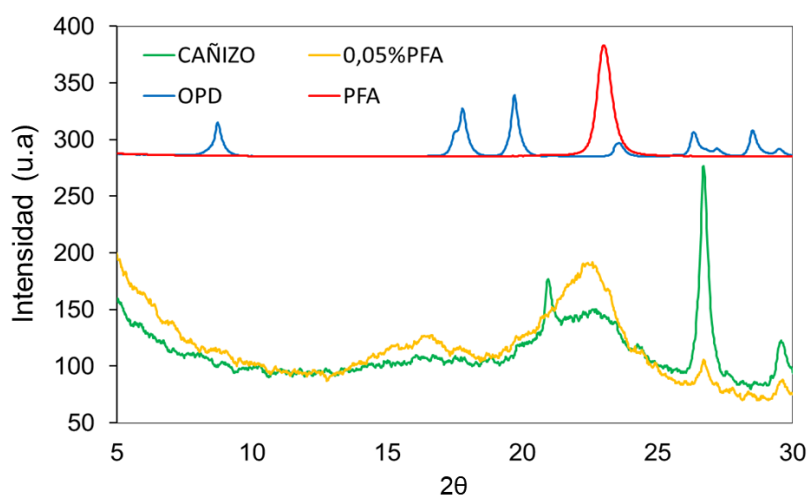


Fig. 20. DRX del cañizo, del COF y de los reactivos que afectan la cristalinidad.

Comenzando por los reactivos se puede observar como en el difractograma correspondiente a la OPD que es un reactivo de origen cristalino, éste presenta 5 picos bien definidos en los ángulos  $8,68^\circ$ ,  $17,74^\circ$ ,  $19,66^\circ$ ,  $23,38^\circ$ ,  $26,24^\circ$  y  $28,44^\circ$  aproximadamente, mientras que para el PFA el difractograma resultante presenta un único pico para un  $2\theta$  de  $23,38^\circ$ . Por su parte, el cañizo como materia prima amorfa presenta varios picos, dos de ellos muy bien definidos e intensos situados a  $20,86^\circ$  y  $26,66^\circ$ , respectivamente.

Atendiendo al difractograma del material sintetizado con el nombre de BCOF 0,05%PFA, no se observa la presencia ni de los picos característicos de los reactivos de partida, ni de uno de los picos que presenta la biomasa, situado a  $20,86^\circ$ . A su vez, también se observa la disminución del pico intenso situado a  $26,66^\circ$  lo que demuestra que están teniendo lugar determinadas reacciones químicas de descomposición de la biomasa como resultado del tratamiento solvotermal. Sin embargo, todavía no se aprecian los picos característicos descritos anteriormente y que permiten afirmar que el material sintetizado es un COF. Del mismo modo, comparando con el difractograma obtenido para el material de referencia en la bibliografía (ilustrado en el Apéndice B) tampoco se encuentra pico parecido alguno que haga suponer que el material sintetizado replique en cierta medida al seleccionado como referencia.

Aun teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, considerando que el índice de cristalinidad del material, explicado en el apartado 4.4.2, nos da una indicación del grado pureza y la estructura cristalina del sólido, en la Tabla III se muestran a modo comparativo los índices de cristalinidad tanto del cañizo como de nuestro BCOF 0,05%PFA.

Tabla III. Índice de cristalinidad del cañizo y BCOF 0,05% PFA.

| Muestra        | $2\theta$ |           | Intensidad (u.a) |           | IC (%) |
|----------------|-----------|-----------|------------------|-----------|--------|
|                | $I_{am}$  | $I_{002}$ | $I_{am}$         | $I_{002}$ |        |
| Cañizo         | 18,38     | 22,24     | 82               | 171       | 52     |
| BCOF 0,05% PFA | 18,40     | 22,22     | 89               | 224       | 60     |

Como se puede observar, el tratamiento solvotermal da lugar a un aumento en el índice de cristalinidad del material sintetizado con respecto a la biomasa de partida, aunque dicha cristalinidad no venga refrendada por la apariencia de los picos característicos que un material debe poseer para ser un COF.

De este modo, por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM) se comparó la morfología tanto de la biomasa de partida (cañizo) con la del BCOF 0,05%PFA y así poder

observar la severidad del tratamiento solvotermal. En la Fig. 21, se presentan las imágenes SEM tomadas antes y después de la síntesis. En la imagen del cañizo, se puede observar una superficie fibrosa y las paredes características de una materia prima de origen vegetal. Por otro lado, en el caso del BCOF 0,05%PFA (véase Fig. 21 c) y d)) se observa que la superficie del material sintetizado no presenta cambios significativos ni apreciables en comparación con la biomasa de partida (véase Fig. 21 a) y b)). Esto sugiere que la síntesis con 0,05% de PFA no es suficiente ya que no modifica de manera significativa la estructura superficial de la biomasa de partida.

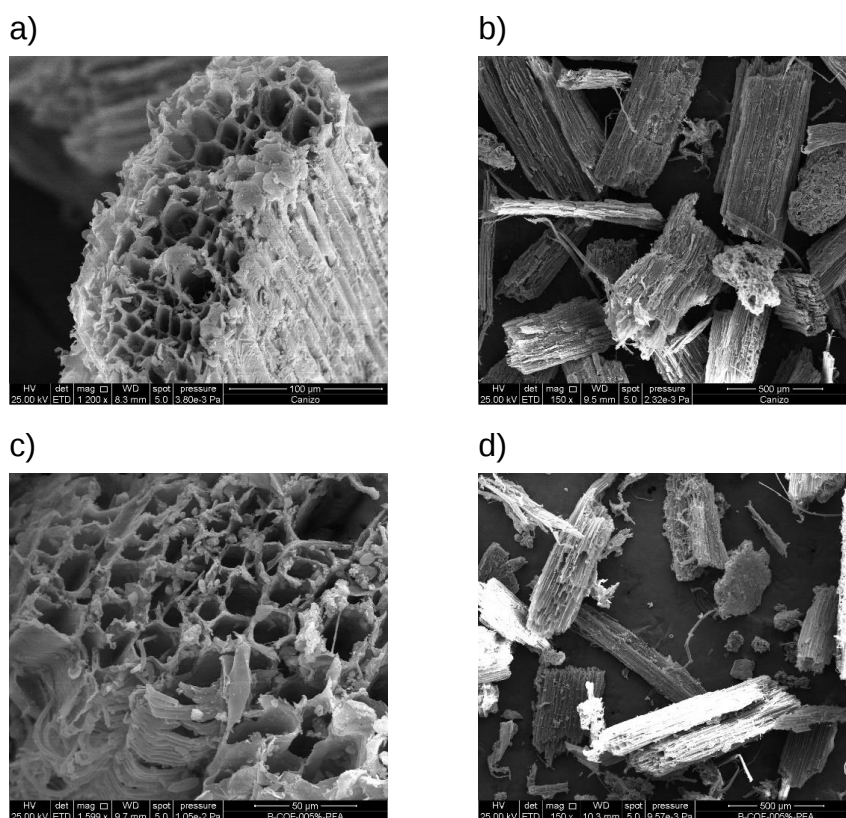


Fig. 21. Imágenes SEM:(a y b) cañizo y (c y d) BCOF 0,05% PFA.

Atendiendo a las características texturales del material, en la Fig. 22 se muestran la isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  (a) y de  $CO_2$  a  $0^\circ C$  (b). A partir de la isoterma adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ , se observa que el material sintetizado muestra una isoterma tipo IV que presenta un bucle de histéresis muy estrecho, este tipo de isoterma como hemos visto en el apartado 3.5.2 es característica de sólidos mesoporosos y el ancho del bucle es representativo de mesoporos estrechos entre 2 y 4 nm. A partir de la isoterma adsorción de  $CO_2$  a  $0^\circ C$ , podemos decir que el material presenta un isoterma de tipo I o Langmuir característica de sólidos microporosos.

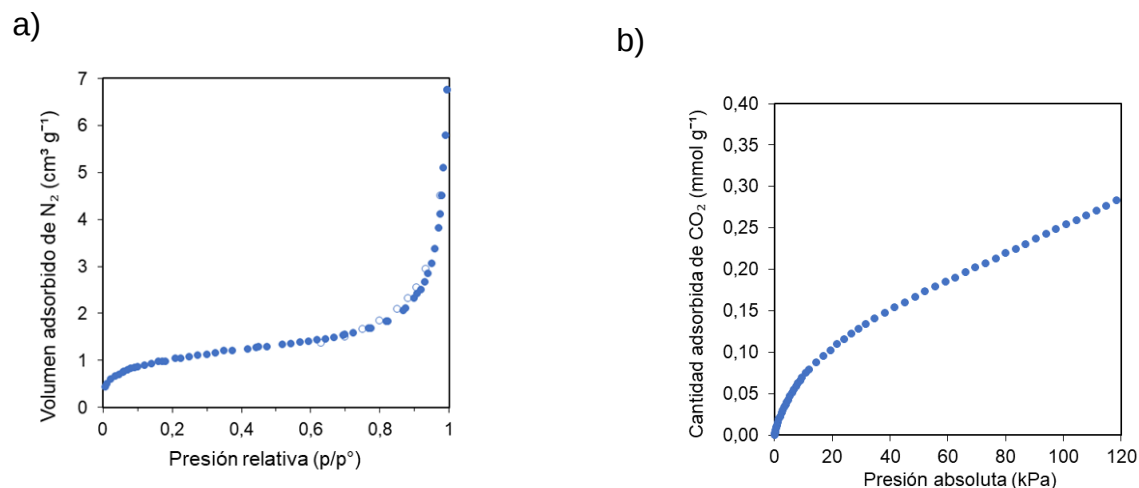


Fig. 22. Isothermas de adsorción del BCOF (0,05% PFA): (a) N<sub>2</sub> -196 °C y (b) CO<sub>2</sub> 0 °C.

En la Tabla IV se muestran los parámetros texturales obtenidos a partir de la isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C y CO<sub>2</sub> a 0°C. Como se puede observar el procedimiento desarrollado conduce a la obtención de un material que presenta un área BET que apenas alcanza un valor de 4 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poros despreciable al igual que para CO<sub>2</sub>.

Tabla IV. Parámetros texturales de las isothermas.

| Muestra        | Isotherma de adsorción N <sub>2</sub> -196°C |                                     | Isotherma de adsorción CO <sub>2</sub> 0°C |                                     |
|----------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|
|                | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)         | V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | L <sub>0</sub> (nm)                        | W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g) |
| BCOF 0.05% PFA | 4                                            | 0,01                                | 0,70                                       | 0,02                                |

A partir de la isoterma CO<sub>2</sub> a 0°C se evaluó también de una forma preliminar la capacidad de adsorción del material para ver su idoneidad como adsorbente. Dado su escaso desarrollo textural, su capacidad de adsorción (M<sub>ads</sub>) se encuentra por debajo de 0.3 mmol/g, muy por debajo de la capacidad que debe de mostrar un buen adsorbente, el cual debe poseer capacidades de adsorción superiores a 2,0 mmol/g cuando se trabaja a 0°C y presión atmosférica.

Como resultado de este análisis y caracterización al que se ha sometido el material sintetizado se podría concluir de manera preliminar que éste no cumpliría con las características descritas como necesarias para que pueda ser denominado COF. Asimismo, no resulta ser un buen candidato para ser usado como adsorbente de CO<sub>2</sub> en un proceso de captura postcombustión dado su escaso desarrollo textural.

Por este motivo, y teniendo en cuenta que en este proceso de síntesis coexisten un número importante de variables como son tiempo de reacción, concentración de reactivos,

empleo de la biomasa sin pretratar..., entre otras, que pueden condicionar la obtención del “COF” se decidió estudiar de manera individual el efecto de la concentración de dos de los reactivos involucrados en esta síntesis: el paraformaldehído (PFA) y el persulfato de amonio (APS). Aunque resultaría fundamental evaluar el impacto que provocan todas las variables involucradas en el proceso en las características del material sintetizado, por motivos de temporalidad éstas no se han evaluado en su totalidad durante el desarrollo de este TFM por lo que serán objeto de posteriores trabajos.

## **5.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PFA**

Es importante destacar que el porcentaje inicial de PFA (0,05%) evaluado no resulta relevante a la hora de sintetizar el material dado que no da lugar a ningún cambio apreciable con respecto a la biomasa de partida. Esto se debe a que, a diferencia de la referencia bibliográfica que utiliza lignina comercial, la materia prima empleada es un residuo de origen biomásico sin pretratar, por lo que este cambio resulta ser un parámetro crítico debido a que se parte de una materia prima heterogénea en la que el contenido de lignina es inferior al 30% y además ésta se encuentra unida a la celulosa y hemicelulosa de modo que repercute en su oxidación por parte del APS y en cómo la OPD podría llegar a unirse a esa lignina ayudada de esa concentración de PFA que resultaría en este caso insuficiente impidiendo su papel principal como amino protector y modulador de la tasa de alimentación de la OPD.

Por esta razón, se decidió estudiar al igual que en la bibliografía de partida el efecto de la variación de la concentración de PFA responsable de proteger al OPD impidiendo su oxidación por parte del APS, siendo la biomasa la oxidada por el mismo permitiendo que reaccione con el OPD. Asimismo, este PFA actúa como modulador favoreciendo la reversibilidad de la reacción para permitir la resolución de defectos en la red cristalina durante el proceso de síntesis.

Para evaluar si la concentración de PFA resulta determinante a la hora de desarrollar la cristalinidad del material y cumple su función como protector de la OPD, se planteó realizar la síntesis de materiales con diferentes concentraciones en peso de PFA: 0%, 0,5%, 1%, y 2%. Este enfoque permitirá determinar si el incremento en la concentración de PFA produce un cambio significativo en la formación de la estructura cristalina del COF, ayudando a optimizar las condiciones de síntesis para obtener un material con las propiedades deseadas.

Asimismo, el objetivo de incluir un material sintetizado en ausencia de PFA no es otro que el de corroborar el papel de este reactivo en la síntesis permitiendo establecer una línea base y evaluar de manera precisa el efecto de su adición durante la síntesis del COF.

Los distintos materiales obtenidos con diferentes concentraciones de PFA se evaluaron, desde el punto de vista tanto de sus características morfológicas (DRX, SEM) como texturales (adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$ ), y que ya han sido previamente descritas en los apartados 4.3 y 4.4.

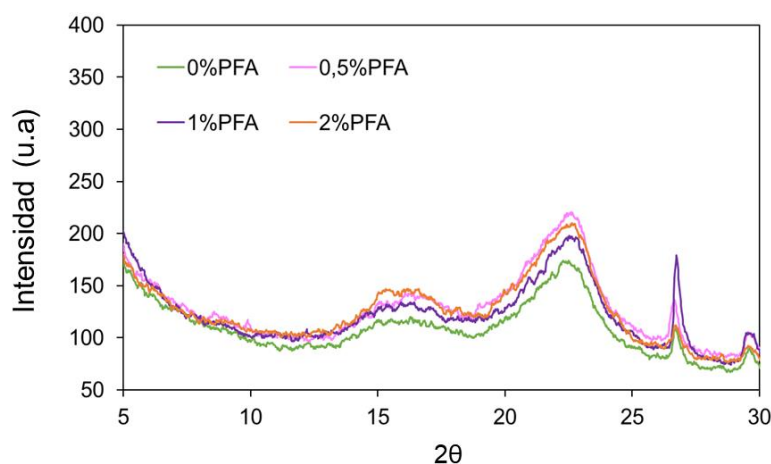


Fig. 23. DRX de los BCOF con diferentes concentraciones de PFA.

En primer lugar, haciendo referencia a su morfología, y centrándose en su cristalinidad, al analizar los difractogramas presentes en la Fig. 23, se observa un patrón al incrementar la concentración de PFA, dando lugar a un aumento gradual del pico ubicado en torno a  $2\theta = 28,86^\circ$ , junto con una correspondiente disminución en la intensidad del pico más prominente a  $26,66^\circ$ . Estos picos ya figuran en la biomasa de partida, lo cual sugiere que de alguna manera la adición de PFA favorece algún tipo de reacción que genera el aumento de la intensidad de los mismos durante la síntesis.

De este modo, al comparar los resultados obtenidos sin y con la adición de diferentes concentraciones de PFA, podemos confirmar que la concentración de partida del 0,05% apenas genera variación morfológica más allá de la resultante del proceso solvotermal, lo que corrobora la necesidad de optimizar su concentración para que ejerza su papel fundamental en el proceso de síntesis y por tanto se vea reflejado en las características cristalinas del material.

Sin embargo, parece que este efecto positivo de la concentración parece tener un límite sobre la cristalinidad puesto que a partir de una concentración de PFA del 0,5%, se empiezan a observar efectos no deseados llevando a una reducción de la misma. Por lo tanto, se hace evidente además la importancia de identificar la concentración óptima de PFA que maximice la cristalinidad dependiendo de la biomasa de partida empleada.

Tras el análisis de los difractogramas y los índices de cristalinidad obtenidos (Tabla V) se verifica que la concentración óptima de PFA para la síntesis del COF se encuentra en 0,5%, debido a que a partir de esta concentración se produce una disminución en el índice de cristalinidad evaluado por el método de Segal.

Tabla V. Índice de cristalinidad de los BCOF con diferentes concentraciones de PFA.

| Muestra  | 2 $\theta$      |                  | Intensidad (u.a) |                  | IC (%) |
|----------|-----------------|------------------|------------------|------------------|--------|
|          | I <sub>am</sub> | I <sub>002</sub> | I <sub>am</sub>  | I <sub>002</sub> |        |
| 0% PFA   | 18,16           | 22,14            | 86               | 200              | 57     |
| 0,5% PFA | 18,62           | 22,34            | 93               | 254              | 63     |
| 1% PFA   | 18,30           | 21,62            | 89               | 228              | 61     |
| 2% PFA   | 18,62           | 22,34            | 103              | 228              | 55     |

De este modo el estudio de la morfología de los materiales a través de SEM, se llevó a cabo únicamente para aquellas concentraciones de PFA del 0% y 0,5%. La elección de estas concentraciones específicas se basó en dos objetivos claros: en primer lugar, se examinó el BCOF 0%PFA (Fig. 24 a) y b)) para confirmar que la ausencia total de PFA no conducía a cambios significativos en la morfología del material al compararlo con el BCOF 0,05% de PFA revelando una carencia en la concentración requerida para llevar a cabo la síntesis de un material cristalino; y por otro lado, se estudió el BCOF 0,5%PFA ya que este mostraba un mejor desarrollo cristalino en comparación con las otras concentraciones estudiadas. El objetivo aquí era investigar si morfológicamente se observaban diferencias significativas en la estructura del “COF” debido a la presencia de una mayor concentración de PFA.

Los resultados revelaron una pequeña pero significativa diferencia en la superficie del cañizo en el COF con 0,5% de PFA pudiendo observarse ciertos aglomerados en la estructura (Fig. 24 c) y d)).

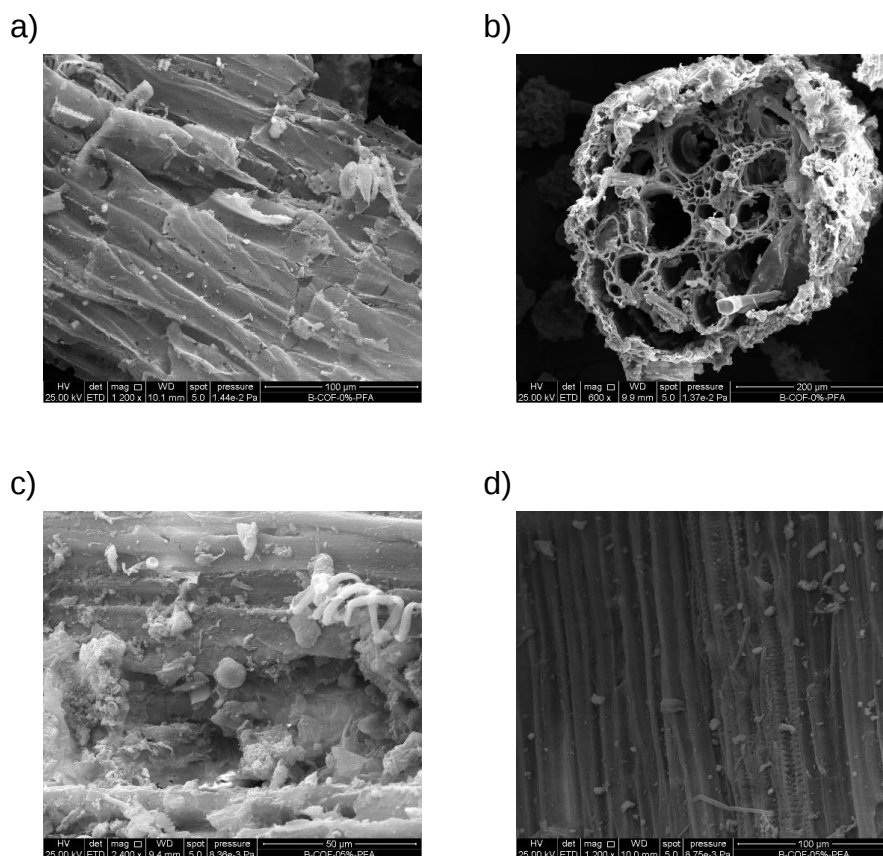


Fig. 24. Imágenes SEM:(a y b) BCOF 0% PFA y (c y d) BCOF 0,5% PFA.

En la Fig. 25, se muestran la isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  (a) y de  $CO_2$  a  $0^\circ C$  (b). A partir de la isoterma de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ , se puede observar que estos materiales muestran las características comentadas antes para el material de partida, isotermas tipo IV con un bucle de histéresis tipo H3 estrecho, características de sólidos mesoporosos. A partir de la isoterma adsorción de  $CO_2$  a  $0^\circ C$ , podemos decir que el material presenta un isoterma de tipo I o Langmuir característica de sólidos microporosos.

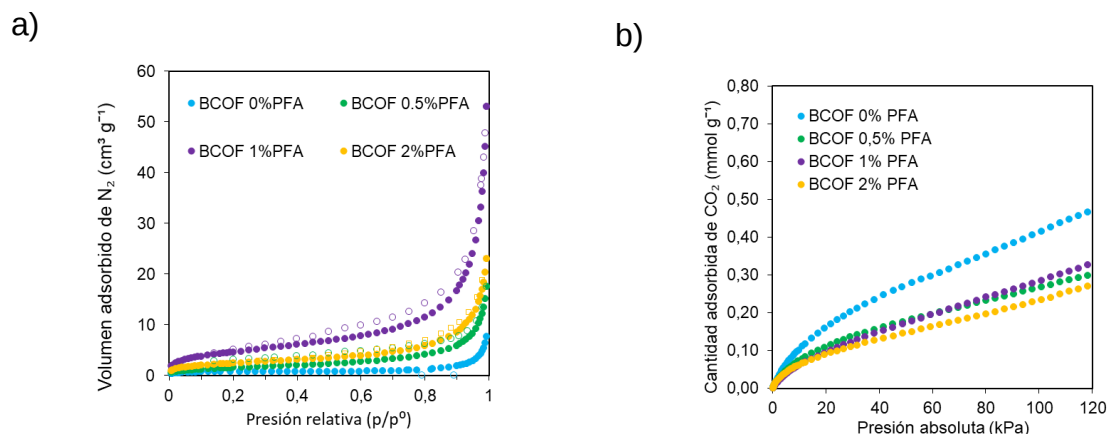


Fig. 25. Isothermas de adsorción del material sintetizado variando la concentración de PFA: (a)  $N_2$   $-196^\circ C$  y (b)  $CO_2$   $0^\circ C$ .

La información obtenida a partir de la isoterma de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  resulta fundamental para comprender cómo la modificación de la concentración de PFA también afecta a las propiedades texturales del material obtenido. Mediante los cálculos realizados para determinar los parámetros texturales a partir de los datos obtenidos para la isoterma de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  y como se puede ver en Fig. 25 a) se ha observado que a pesar de que el aumento de la concentración de PFA conduce a un incremento en la superficie específica BET, también éste conlleva una disminución en la cristalinidad del material, como se comentó previamente.

Tabla VI. Parámetros texturales de las isothermas diferentes concentraciones de PFA

| Muestra  | Isotherma de adsorción $N_2$ $-196^\circ C$ |                    | Isotherma de adsorción $CO_2$ $0^\circ C$ |                    |
|----------|---------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------|--------------------|
|          | $S_{BET}$ ( $m^2/g$ )                       | $V_p$ ( $cm^3/g$ ) | $L_0$ (nm)                                | $W_0$ ( $cm^3/g$ ) |
| 0%PFA    | 3                                           | 0,01               | 0,52                                      | 0,14               |
| 0,5%PFA  | 6                                           | 0,03               | 0,69                                      | 0,02               |
| 0,75%PFA | 11                                          | 0,04               | 0,74                                      | 0,02               |
| 1%PFA    | 17                                          | 0,09               | 0,75                                      | 0,02               |
| 2%PFA    | 9                                           | 0,04               | 0,63                                      | 0,01               |

A partir de la isoterma de  $CO_2$  a  $0^\circ C$  (Fig. 25 b)), se evaluaron la microporosidad y la capacidad de adsorción del material para determinar su potencial como adsorbente. Los resultados indican un ligero aumento en la capacidad de adsorción con el incremento de la concentración de PFA, pero este aumento no es lo suficientemente significativo como para llegar a considerar a éste un buen candidato para captura de  $CO_2$  postcombustión. Sin embargo, cabe resaltar que el material con un 0% de PFA presenta un aumento notable en la

capacidad de captura ( $M_{ads}$ ), con un valor de 0,47 mmol/g superior a las del resto con un 0,5% PFA (0,30 mmol/g), 1% PFA (0,33 mmol/g) y 2% PFA (0,28 mmol/g). Este fenómeno podría ser resultado de un proceso de carbonización hidrotermal como consecuencia de la ausencia de PFA, aunque la temperatura del proceso resultaría muy baja todavía para dar lugar a un buen desarrollo textural del material obtenido. En estas condiciones, no se desarrolló de manera suficiente la microporosidad estrecha tan íntimamente relacionada con la capacidad de adsorción de  $CO_2$ .

Esto sugiere que, aunque la variación en la concentración de PFA puede mejorar ciertos aspectos de la estructura del material obteniéndose una mejor pseudo-cristalinidad, la capacidad de adsorción de  $CO_2$  no resulta especialmente favorecida.

Por lo tanto, a pesar de los ajustes en la síntesis y la variación en la concentración de PFA, el material no cumple con los requisitos para ser considerado un COF ni tampoco con los de un adsorbente altamente eficiente.

Este resultado evidenció la necesidad de continuar investigando y optimizando otros parámetros de síntesis para mejorar las propiedades del material.

### **5.3 ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE APS**

Una vez optimizada la concentración de PFA, el siguiente paso fue evaluar como la concentración de APS (0,02M en el material de partida) puede influir también en las características del material sintetizado. Como ya se ha explicado previamente en el apartado 4.2, el APS desempeña un papel crucial en el proceso ya que es el responsable de reaccionar con la lignina, oxidándola para que posteriormente pueda reaccionar con la OPD y tenga lugar la reacción en base Schiff. Esta reacción está catalizada por el PTSA, y el objetivo es determinar si se favorece la formación de un “COF” claramente cristalino.

En la bibliografía consultada, se observa que la concentración más comúnmente utilizada de APS es de 1M (Culsum et al., 2021; Zhang et al., 2016). Sin embargo, se decidió explorar la posibilidad de utilizar una concentración inferior para determinar si existían diferencias significativas en los resultados obtenidos. Por esta razón, se estableció evaluar el efecto tanto para una concentración de 0,5M como de 1M durante la síntesis.

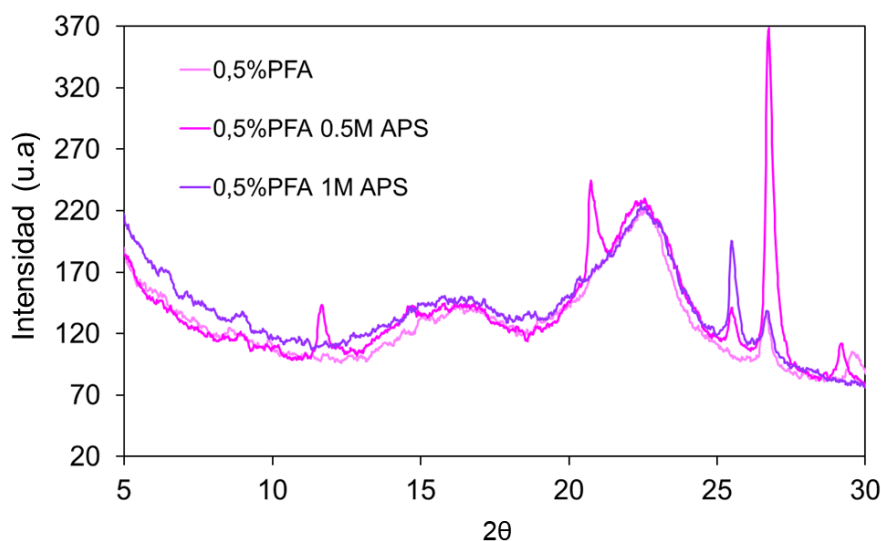


Fig. 26. DRX de los materiales sintetizados a partir de diferentes concentraciones de APS.

Los distintos materiales obtenidos sintetizados a partir de diferentes concentraciones de APS se evaluaron, desde el punto de vista tanto de las características morfológicas (DRX, SEM) que debe poseer un material para poder ser denominado COF como texturales (adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$ ) para ser considerado un buen adsorbente de  $CO_2$ , y que ya han sido previamente descritas en los apartados 4.3 y 4.4.

En primer lugar, evaluando las características morfológicas y centrándose en la cristalinidad del material, se analizaron los difractogramas presentados en la Fig. 26. Se observa que el COF sintetizado con una concentración de 0,5M de APS presenta la aparición de un pico aproximadamente a  $2\theta = 12^\circ$ , el cual se encuentra más cercano a la zona donde debería aparecer el pico intenso característico de este tipo de materiales pero que de momento no puede ser atribuido a ningún plano cristalino en concreto.

Además, se nota que el pico situado aproximadamente a  $20,86^\circ$  en la biomasa de partida vuelve a estar presente en el BCOF 0,5%PFA con 1M de APS. Esto sugiere que, aunque el tratamiento ha introducido algunos cambios en la estructura del material, ciertos aspectos de la estructura original de la biomasa se mantienen cuándo utilizamos una concentración elevada de APS. Estos resultados indican que la concentración de APS en la síntesis genera un impacto significativo en la cristalinidad y guarda relación con la conservación de algunas características estructurales del material de partida.

Por tanto, los resultados obtenidos indican que una concentración de 0,5M de APS resultaría óptima para dar lugar a la formación de una estructura más cristalina característica de los COFs, todo esto evidenciado por la aparición del pico en torno a  $12^\circ$ , que se encontraría más próximo al esperado para este tipo de materiales. La aparición del pico a  $25^\circ$  en ambas

concentraciones sugiere que este podría ser indicativo cambios estructurales provocados por la mayor presencia de APS, aunque la ausencia del pico a  $12^\circ$  en el COF con 1M de APS sugiere que una concentración más alta puede no favorecer la formación de la estructura cristalina deseada.

De la misma manera, se puede observar que el material sintetizado con 0,5M de APS muestra un aumento significativo en cristalinidad evidenciado por el aumento de la intensidad y por un estrechamiento de los picos junto con la aparición del pico a  $12^\circ$  en el difractograma, que sugiere la formación de una estructura cristalina más ordenada y característica más próxima a los COFs. Aunque esta mejora no se ve reflejada claramente en el índice de cristalinidad que puede ser observado en la Tabla VII indicando que quizás este método de cuantificación de la cristalinidad no sea el más adecuado para el desarrollo de los materiales.

Tabla VII. Índice de cristalinidad de los BCOF con diferentes concentraciones de APS.

| Muestra           | $2\theta$ |           | Intensidad (u.a) |           | IC (%) |
|-------------------|-----------|-----------|------------------|-----------|--------|
|                   | $I_{am}$  | $I_{002}$ | $I_{am}$         | $I_{002}$ |        |
| 0,5% PFA          | 18,62     | 22,34     | 93               | 254       | 63     |
| 0,5% PFA 0,5M APS | 18,14     | 22,28     | 108              | 271       | 60     |
| 0,5% PFA 1M APS   | 18,38     | 22,42     | 109              | 259       | 58     |

Asimismo, dado que la concentración de 0,5M de APS mostró un aumento significativo en la intensidad y la aparición de nuevos picos en los difractogramas, dado que en la bibliografía sugería que la concentración de 1M de APS podría ser la óptima para la síntesis de estos materiales, se decidió realizar el estudio SEM de este material con concentración 1M de APS para verificar si había alguna diferencia morfológica con respecto a la biomasa de partida. Como se puede apreciar en la Fig. 27, en el BCOF con 0,5% de PFA y 1M de APS se observa una pequeña pero significativa diferencia en la superficie del material con respecto al cañizo de partida. Se puede notar la aparición de unas esferas, indicando posibles cambios en la morfología superficial del material. Sin embargo, en la mayoría de las partículas no se detecta ningún cambio significativo (Fig. 27 a)).

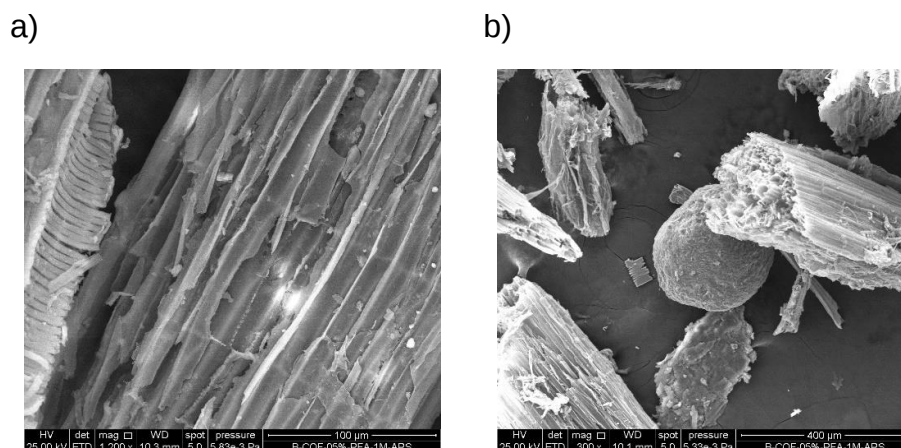


Fig. 27. Imágenes SEM del material sintetizado partiendo de una concentración de 0,5% PFA y de una concentración 1M de APS para aumentos de a) 100  $\mu\text{m}$  y b) 400  $\mu\text{m}$ .

Atendiendo a la caracterización textural, a partir de la isoterma de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  (Fig. 28 a)), se puede determinar que se sigue tratando de materiales mesoporosos (isoterma tipo IV) presenta un bucle de histéresis tipo H3 un poco más ancho al compararlo con los otros materiales sintetizados, lo que evidencia el desarrollo de una mesoporosidad más ancha. Además, el material sintetizado partiendo de una concentración 0,5% PFA y 0,5M APS muestra un aumento significativo en la superficie específica BET en comparación con los otros materiales sintetizados partiendo de un 0,5% PFA.

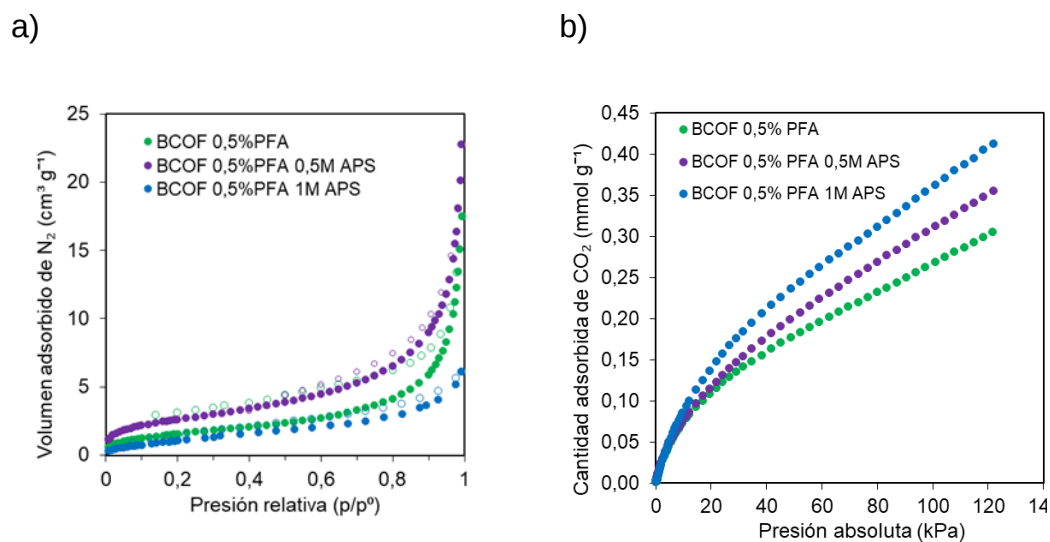


Fig. 28. Isothermas de adsorción de los materiales sintetizados para un 0,5% PFA y dos concentraciones de APS 0,5% PFA, 1M APS y (a)  $\text{N}_2$   $-196^\circ\text{C}$  y (b)  $\text{CO}_2$   $0^\circ\text{C}$ .

La isoterma de CO<sub>2</sub> a 0°C (Fig. 28 b)) proporciona información adicional sobre la microporosidad estrecha del material en dónde podemos observar que, sin embargo, el material sintetizado partiendo de una concentración 0,5% PFA y 1M de APS presenta un mayor desarrollo textural y, por tanto, una mayor capacidad de adsorción (21%) en comparación con aquel sintetizado partiendo de un 0,5% PFA y 0,5M APS, así como el material sintetizado de partida. De todos modos, aunque se observa un ligero aumento en la capacidad de adsorción con el incremento en la concentración de APS, este aumento no es lo suficientemente significativo como para llegar a desarrollar un buen adsorbente para CO<sub>2</sub>.

Tabla VIII. Parámetros texturales de las isotermas con diferentes concentraciones de APS.

| Muestra          | Isotherma de adsorción N <sub>2</sub><br>- 196°C |                                     | Isotherma de adsorción CO <sub>2</sub><br>0°C |                                     | M <sub>ads</sub><br>0°C |
|------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
|                  | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)             | V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | L <sub>0</sub> (nm)                           | W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | (mmol/g)                |
| 0,5%PFA 0,5M APS | 10                                               | 0,04                                | 0,69                                          | 0,02                                | 0,34                    |
| 0,5%PFA 1M APS   | 5                                                | 0,01                                | 0,78                                          | 0,03                                | 0,41                    |

Estos resultados vuelven a poner de relevancia la importancia de la optimización de la concentración de cada reactivo implicado en la síntesis, como hemos visto con el APS cuyo papel como oxidante de la lignina ha de verse favorecido para poder así dar lugar a la formación del enlace imina y por tanto obtener el material que estamos persiguiendo sintetizar. Asimismo, esta concentración debe también de permitir maximizar las propiedades texturales del material permitiendo mejorar su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

#### 5.4 PROPUESTA DE MEJORA PARA LLEGAR A LOGRAR LA SÍNTESIS DEL COF

En la síntesis de COFs a partir de biomasa, se ha evaluado el efecto de dos variables clave en el proceso como son la concentración de PFA y APS. Sin embargo, resultaría de vital importancia seguir considerando el efecto de otras variables para llegar a optimizar el proceso de síntesis, dada la naturaleza compleja y heterogénea de la biomasa en comparación con la pureza del reactivo empleado en la literatura como es la lignina comercial.

A continuación, se destacan algunas de estas variables que podrían tener influencia en el proceso y cuya optimización podría mejorar significativamente la síntesis de estos materiales:

El **tiempo de reacción** es un factor crucial en la síntesis de COFs. En este estudio, se empleó un tiempo de 24 horas, que podría ser adecuado para lignina comercial pero insuficiente para biomasa. La biomasa, al estar compuesta por diversos componentes además de lignina, puede requerir más tiempo para que las reacciones necesarias se completen

completamente. Ampliar el tiempo de reacción podría permitir una mayor conversión de los precursores en el COF deseado, asegurando una estructura más ordenada y cristalina.

La **temperatura de reacción** también juega un papel vital en la síntesis de COFs. Es posible que la temperatura utilizada en este estudio sea suficiente para lignina comercial, pero no para biomasa, debido a su composición más compleja. Ajustar y posiblemente aumentar la temperatura de reacción podría acelerar las reacciones químicas involucradas, mejorando la formación del COF.

La **OPD** es un reactivo clave en la síntesis de COFs, interactuando con la lignina oxidada para formar la red del COF. En este estudio, la cantidad de OPD utilizada podría ser adecuada para lignina comercial pero insuficiente para la biomasa. Dado que la cantidad de biomasa utilizada es superior a la de lignina comercial, es posible que se requiera una mayor cantidad de OPD para asegurar una ratio biomasa/OPD que permita llevar a cabo la reacción en los términos adecuados. Aumentar la cantidad de OPD podría desplazar el equilibrio hacia la formación del COF, resultando en un material con las propiedades perseguidas.

Además de las variables mencionadas, podrían explorarse otros factores como la concentración de catalizador (en este caso PTSA) dado que es otra variable a tener en cuenta, también la concentración de NaOH que aporta el pH básico para la conversión del PFA en formaldehído.

Finalmente comentar que esta es una línea que aún se encuentra en sus primeros pasos de desarrollo por lo que todavía hay muchas variables pendientes de estudio que pueden influir en la obtención de un COF partiendo de un recurso de origen biomásico y que además pueda cumplir las características necesarias para ser un buen adsorbente de CO<sub>2</sub> postcombustión.

## **6 CONCLUSIONES**

Este trabajo se centró en la posibilidad de sintetizar redes orgánicas covalentes (acrónimo del inglés, COFs) de un modo más sostenible a partir de un material amorfo como es la biomasa. Estos materiales a su vez deberían cumplir los requisitos adecuados para ser empleados como adsorbentes en procesos de captura de CO<sub>2</sub> postcombustión.

La síntesis se llevó a cabo partiendo de un procedimiento empleado en la literatura y condujo a un material con unas propiedades tanto morfológicas como texturales que distan bastante del objeto de este estudio.

Por este motivo se decidió evaluar el efecto de la concentración de paraformaldehído (PFA) en la síntesis, este reactivo es el principal responsable de la cristalinidad del material, encontrando como óptima una concentración de 0,5% en peso, diez veces superior a la señalada en la bibliografía. Igualmente, el material sintetizado no cumplía las características deseadas para poder ser denominado COF ni tampoco presentaba un desarrollo textural suficiente y adecuado para considerarlo un buen adsorbente.

Una vez optimizada la concentración de PFA se prosiguió evaluando el efecto de la concentración de persulfato de amonio (APS), oxidante de la lignina, siendo una concentración de 0,5M aquella que permite obtener un material con una cristalinidad aparente más pronunciada evidenciada por unos picos más estrechos e intensos y la aparición de un nuevo pico en torno a 12° en los difractogramas más próximo a los establecidos para los COFs. Las imágenes SEM obtenidas para el material sintetizado a partir de una concentración 1M muestran la formación incipiente de unas esferas, así como también presenta un mayor desarrollo textural. A pesar de estos resultados, seguimos sin poder afirmar que estos materiales puedan ser estructuras cercanas a los COFs.

Otra opción de mejora que se ha planteado a futuro es el uso de lignina extraída de la biomasa ya que se prevé que se obtendrán resultados más prometedores. En este trabajo, el enfoque principal fue determinar la viabilidad de obtener estos materiales sin que la biomasa tenga que pasar por algún pretratamiento previo ya que se simplificaría el proceso, se reducirían costos y se mejoraría la sostenibilidad general del método de producción.

Finalmente, es importante destacar que esta línea de investigación se encuentra aún en sus etapas iniciales de desarrollo. Al tratarse de un campo novedoso, existen numerosas variables pendientes aún de evaluar que podrían influir en la obtención de un COF de una manera más sostenible y que éste además cumpla con las características inherentes de un buen adsorbente.

## **7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Ahmed, A. T. M. F., Islam, M. Z., Mahmud, M. S., Sarker, M. E., & Islam, M. R. (2022). Hemp as a potential raw material toward a sustainable world: A review. *Heliyon*, 8(1), e08753. <https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2022.E08753>
- Álvarez Merino, M. Á., Carrasco Marín, F., & Maldonado Hódar, F. J. (2014). Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón. In M. Á. Álvarez Merino, F. Carrasco Marín, & F. J. Maldonado Hódar (Eds.), *Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón*. Universidad Internacional de Andalucía. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=571514&info=resumen&idioma=SPA>
- Álvarez Rodríguez, A., Consuelo, García, P., Belén, M., & Díaz, F. (2013). *Caracterización química de biomasa y su relación con el poder calorífico*. <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/17777>
- Ángel Álvarez Merino Francisco Carrasco Marín Francisco José Maldonado Hódar, M., Ángel Álvarez Merino, M., Carrasco Marín, F., & José Maldonado Hódar, F. (2014). Aplicaciones de los materiales de carbón en catálisis. *Desarrollo y Aplicaciones de Materiales Avanzados de Carbón*, 61–108. <https://dspace.unia.es/handle/10334/7478>
- Azadi, E., & Dinari, M. (2023). Green and Facile Preparation of Covalent Organic Frameworks Based on Reaction Medium for Advanced Applications. *Chemistry – A European Journal*, 29(63), e202301837. <https://doi.org/10.1002/CHEM.202301837>
- Centeno, T. A., & Stoeckli, F. (2010). The assessment of surface areas in porous carbons by two model-independent techniques, the DR equation and DFT. *Carbon*, 48(9), 2478–2486. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2010.03.020>
- Côté, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O'keeffe, M., Matzger, A. J., & Yaghi, O. M. (2005). Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *New Series*, 310(5751), 1166–1170.
- Culsum, N. T. U., Melinda, C., Leman, I., Wibowo, A., & Budhi, Y. W. (2021). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals (CNCs) from industrial denim waste using ammonium persulfate. *Materials Today Communications*, 26, 101817. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2020.101817>
- Dai, D., Fan, M., & Collins, P. (2013). Fabrication of nanocelluloses from hemp fibers and their application for the reinforcement of hemp fibers. *Industrial Crops and Products*, 44, 192–199. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2012.11.010>
- De, F., Químicas, C., Arroyo, P. G., Luis, J., Castedo, S., José, M., & Real, M. (2021). *Covalent Organic Frameworks: tailored design and synthesis towards sustainable applications*. Universidad Complutense de Madrid. <https://hdl.handle.net/20.500.14352/5591>

- Ding, S. Y., & Wang, W. (2012). Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications. *Chemical Society Reviews*, 42(2), 548–568. <https://doi.org/10.1039/C2CS35072F>
- Empresas Españolas, C. (2023). *COP28 informe final: resultados y conclusiones*.
- Fernández Velasco, L. (2010a). *Estudio de la degradación de fenol sobre materiales carbonosos*. <https://digital.csic.es/handle/10261/161211>
- Fernández Velasco, L. (2010b). *Estudio de la degradación de fenol sobre materiales carbonosos. Trabajo fin de máster*. Universidad de Oviedo.
- Hemp Fiber Global Market Report 2023. (2023). <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/hemp-fiber-global-market-report>
- Icaza Uribe, G. L. P. (2022). *Síntesis de redes orgánicas covalentes (COFs) basadas en reacciones de bases de Schiff como soporte de complejos fotocatalíticos*. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/186157>
- (IPCC), I. P. on C. C. (2014). Summary for Policymakers. In *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis* (Vol. 1, Issue 9). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Li, Z. C., Li, W., Wang, R., Wang, D. X., Tang, A. N., Wang, X. P., Gao, X. P., Zhao, G. M., & Kong, D. M. (2023). Lignin-based covalent organic polymers with improved crystallinity for non-targeted analysis of chemical hazards in food samples. *Journal of Hazardous Materials*, 448, 130821. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.130821>
- Naeem, M. Y., Corbo, F., Crupi, P., & Clodoveo, M. L. (2023). Hemp: An Alternative Source for Various Industries and an Emerging Tool for Functional Food and Pharmaceutical Sectors. *Processes* 2023, Vol. 11, Page 718, 11(3), 718. <https://doi.org/10.3390/PR11030718>
- Patel, H. A., Byun, J., & Yavuz, C. T. (2017). Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods. *ChemSusChem*, 10(7), 1303–1317. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201601545>
- Querejeta Montes, N. (2019). *Efecto del vapor de agua en la adsorción de CO<sub>2</sub> postcombustión*. <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/51433>
- Rodríguez Camargo, A. (2019). *Redes orgánicas covalentes como quimiosensores para volátiles en explosivos tipo ANFO*. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/75756>

- Rodríguez-Reinoso Silvestre-Albero A Silvestre-Albero M E Casco, F. J., Silvestre-Albero, J., Silvestre-Albero, A., Casco, M. E., & Rodríguez-Reinoso, F. (2014). *Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>*. 110(1), 30–34. <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/46295>
- Ruthven, D. M. (1984). Dynamics of adsorption columns: Single-transition systems. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, 433. <https://www.wiley.com/en-us/Principles+of+Adsorption+and+Adsorption+Processes-p-9780471866060>
- Sing, K. S. W. (1982). INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS SUBCOMMITTEE ON REPORTING GAS ADSORPTION DATA\* REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl.Chem*, 54(11), 22–22.
- Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Tan, K. T., Ghosh, S., Wang, Z., Wen, F., Rodríguez-San-Miguel, D., Feng, J., Huang, N., Wang, W., Zamora, F., Feng, X., Thomas, A., & Jiang, D. (2023). Covalent organic frameworks. *Nature Reviews Methods Primers* 2023 3:1, 3(1), 1–19. <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00181-z>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/PAC-2014-1117/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Zhang, K., Sun, P., Liu, H., Shang, S., Song, J., & Wang, D. (2016). Extraction and comparison of carboxylated cellulose nanocrystals from bleached sugarcane bagasse pulp using two different oxidation methods. *Carbohydrate Polymers*, 138, 237–243. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.11.038>

## **8 APÉNDICE**

---

**A. LISTA DE SÍMBOLOS****A.1. SIGLAS**

|                  |                                                                         |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| GEI              | Gases de Efecto Invernadero                                             |
| CO <sub>2</sub>  | Dióxido de carbono                                                      |
| COP21            | XXI Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático        |
| COP28            | XXVIII Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático     |
| ACs              | Carbones Activados                                                      |
| MOFs             | Acrónimo en inglés de Metal Organic Frameworks                          |
| COFs             | Acrónimo en inglés de Covalent Organic Frameworks                       |
| IUPAC            | Acrónimo en inglés de International Union of Pure and Applied Chemistry |
| NLDFT            | Acrónimo en inglés de Non-Local Density Functional Theory               |
| QSDFT            | Acrónimo en inglés de Quenched Solid Density Functional Theory          |
| PFA              | Paraformaldehído                                                        |
| NaOH             | Hidróxido de sodio                                                      |
| OPD              | Parafenilendiamina                                                      |
| APS              | Amonio persulfato                                                       |
| PTSA             | P-toluenosulfónico o ácido tosílico                                     |
| DMF              | N, N- dimetilformamida                                                  |
| BCOF             | COF a partir de biomasa                                                 |
| LIGOPD-COPs      | COPs a partir de lignina                                                |
| M <sub>ads</sub> | Capacidad de captura de CO <sub>2</sub> a 0°C                           |

## A.2. TÉRMINOS DE LAS ECUACIONES MATEMÁTICAS

|          |                                                    |
|----------|----------------------------------------------------|
| $n^a$    | Cantidad adsorbida de gas a la presión p           |
| $X$      | Presión relativa $p/p^0$                           |
| $n_m^a$  | Capacidad de la monocapa                           |
| $C$      | Calor de adsorción de la primera capa adsorbida    |
| $W$      | Volumen adsorbido                                  |
| $W_0$    | Volumen total de microporos accesible al adsorbato |
| $E_0$    | Energía característica                             |
| $A$      | Potencial termodinámico                            |
| $\beta$  | Coefficiente de afinidad                           |
| $n$      | Parámetro de heterogeneidad                        |
| $L_0$    | Tamaño medio de los microporos                     |
| $S_{mi}$ | Área superficial                                   |

## B. FIGURAS, TABLAS Y EJEMPLOS DE CÁLCULOS

## B.1. CÁLCULOS CANTIDAD DE CAÑIZO NECESARIA PARA LA SÍNTESIS

Para determinar la composición lignocelulósica se empleó el método de la extracción química, en el que se separa cada fracción de que compone la biomasa (Álvarez Rodríguez et al., 2013).

Tabla IX. Composición química del cañizo.

| Material | Extraíble | Holocelulosa | Celulosa | Hemicelulosa | Lignina insoluble |
|----------|-----------|--------------|----------|--------------|-------------------|
| Cañizo   | 78,36     | 73,42        | 62,97    | 10,45        | 22,23             |

Teniendo en cuenta que el cañizo está compuesto por celulosa (62,97%), hemicelulosa (10,45%) y lignina insoluble (23,23%), se puede calcular la cantidad de cañizo que se va a utilizar para la sintetizar el material.

$$Cantidad\ de\ ca\tilde{n}izo = \frac{100\ g\ ca\tilde{n}amo \times 0,5\% \ lignina}{22,23\% \ lignina} = 2,25\ g\ ca\tilde{n}izo$$

## B.2. DIFRACTOGRAMA BIBLIOGRAFÍA DE REFERENCIA.

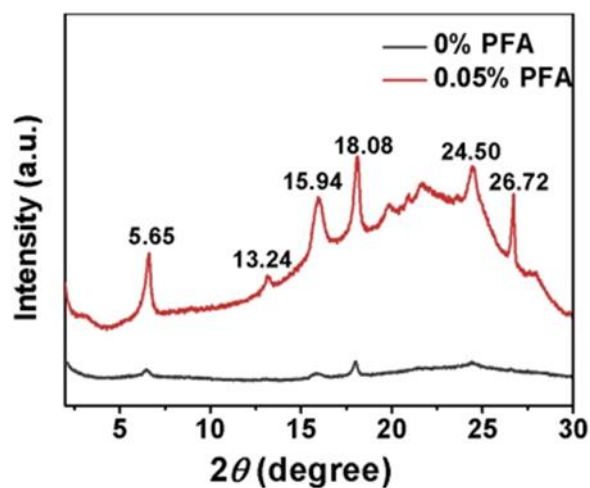


Fig. 29. Difractograma de los LIGOPD-COPs en ausencia y presencia de 0,05% PFA (Li et al., 2023).