



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

# ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS COVALENTES PARA SU INCORPORACIÓN A MEMBRANAS MIXTAS

Autor

Carlos Matías Ulcuango Guarnizo

Directora

Dra. Beatriz Zornoza Encabo

Codirector

Dr. Carlos Téllez Ariso

Escuela de Ingeniería y Arquitectura,  
Zaragoza, septiembre 2021

## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría aprovechar este espacio para mostrar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas que, de alguna manera u otra, han formado parte de mi vida en estos 4 años de carrera.

A mis padres, Carlos y Delia, por todo su apoyo incondicional, consejos y paciencia. Por formarme como persona. Por aguantar mis tardes de mal humor y estrés. No me caben las palabras para daros las gracias. Os debo todo.

A mi hermano, Alejandro, que ahora mismo no entenderá estas palabras, pero en el futuro estoy seguro que entenderá lo importante que fue su presencia para desconectar, cuando acudía a mi cuarto por las tardes mientras estudiaba sin descanso.

A mis amigos, no puedo distinguir, todos y cada uno de ellos han ayudado a que estos duros años sean más llevadores.

A mis compañeros de clase. Especial mención a Nataly y Jorge, por todas las horas de estudio, pasarnos apuntes, ayudarnos mutuamente sin esperar nada a cambio, son el fiel reflejo de la palabra "compañerismo".

A Carlos Telléz, Joaquín Coronas y, en especial, a Beatriz Zornoza, por todas sus explicaciones, implicación total y ayuda. Por brindarme la oportunidad de participar en este proyecto de investigación.

A M. L., contigo empezó todo y aunque ya hace 3 años que no formas parte de mi vida, siempre te estaré agradecido por todo el apoyo que me diste en mi primer año de carrera. Sin ti nada hubiera sido igual.

Se agradece la financiación recibida para realizar esta investigación del proyecto PID2019-104009RB-I00/AEI/10.13039/501100011033 de la Agencia Estatal de Investigación.

## **RESUMEN**

La investigación realizada como Trabajo Fin de Grado correspondiente al Grado en Ingeniería Química en la Universidad de Zaragoza, se resume en la memoria de “Estudio de las condiciones de síntesis de compuestos orgánicos covalentes para su incorporación a membranas mixtas”. Las tareas de investigación se han desarrollado en los laboratorios del Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA), dentro del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería del Reactor (CREG) que pertenece a su vez al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

El objetivo principal de este trabajo es la preparación de estructuras orgánicas covalentes (*covalent organic frameworks*-COF) a partir de dos procedimientos de síntesis relativamente más respetuosos con el medio ambiente, como son la mecosíntesis y síntesis en agua y medio ácido, en comparación con los métodos tradicionales. El COF elegido a estudio fue el TpPa-1 el cual presenta una morfología laminar 2D y se sintetiza a partir de dos ligandos precursores que son 1,4-fenilendiamina (Pa-1) y 1,3,5-triformilfloroglucinol (Tp). Durante los procedimientos de síntesis se han evaluado diversos parámetros tales como el tiempo y la temperatura de reacción, la necesidad de catalizador o la relación de concentraciones molares. Los materiales sintetizados presentan una estructura poco cristalina con micro y mesoporos. Con el procedimiento de mecosíntesis se obtiene materiales con morfología laminar de tamaños de partícula 1-2  $\mu\text{m}$ , y mediante el procedimiento solvotermal en agua y medio ácido utilizando los tamaños de partícula son menores de 1  $\mu\text{m}$  y con morfología más redondeada. Sin embargo, dichas partículas tienden a aglomerarse y apilarse unas sobre otras lo que dificulta seriamente su incorporación en membranas de matriz mixtas o híbridas (*mixed matrix membranes*-MMM). Como soluciones a dicha agregación de partículas se plantea un procedimiento de desagregación por molienda a temperatura ambiente y dispersión en disolvente, y la combinación en la propia síntesis de los ligandos precursores con otros materiales que puedan favorecer la deslaminación.

Finalmente, desde un punto de vista de cristalinidad, textural y morfológico, se selecciona 5 materiales para su incorporación en membranas cuya carga de relleno es del 5% en peso y matriz polimérica constituida por polisulfona (Psf).

Los sólidos sintetizados, así como también las membranas preparadas se han caracterizado mediante diferentes técnicas analíticas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de rayos X (XRD), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Adsorción de Nitrógeno.

# Contenido

<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	6
<b>1.1 Contexto.</b>	6
<b>1.2. Covalent Organic Frameworks (COF).</b>	6
<b>1.3. Procedimientos de síntesis de COF.</b>	7
<b>1.4. Selección COF.</b>	11
<b>2. OBJETIVOS DEL PROYECTO.</b>	13
<b>3. MATERIALES Y SISTEMA EXPERIMENTAL.</b>	14
<b>3.1. Síntesis del COF TpPa-1.</b>	14
3.1.1. Procedimiento I: Mecanosíntesis.	14
3.1.2. Procedimiento II: Síntesis solvotermal en agua y medio ácido.	14
<b>3.2. Propuestas de mejora en la síntesis del COF TpPa-1.</b>	16
3.2.1. Desagregación por molienda y dispersión en disolvente: CON.	16
3.2.2. Combinación con materiales para favorecer la deslaminación por mecano-síntesis.	16
<b>3.3. Preparación de membranas.</b>	17
<b>3.4. Resumen de la experimentación realizada.</b>	18
<b>3.5. Técnicas de caracterización.</b>	19
3.5.1. Difracción de Rayos X (XRD).	19
3.5.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).	19
3.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	19
3.5.4. Análisis de Adsorción de Gases (BET).	19
3.5.5. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	20
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	21
<b>4.1. Síntesis y caracterización del COF TpPa-1: Estudio de los parámetros de reacción.</b>	21
<b>4.1.1. Resultados mecano-síntesis.</b>	21
4.1.1.1. Caracterización muestra simple.	21
4.1.1.2. Estudio tiempo de reacción.	24
4.1.1.3. Estudio influencia del catalizador.	26
<b>4.1.2. Resultados síntesis solvotermal en agua y medio ácido.</b>	27
4.1.2.1. Estudio tiempo de reacción.	27
4.1.2.2. Estudio exceso de amina.	28
<b>4.2. Propuesta de mejora en la síntesis del COF TpPa-1 para su incorporación a membranas híbridas.</b>	

4.2.1.	Desagregación por molienda y dispersión en disolvente. Resultados procedimiento de mecanosíntesis.....	29
4.2.2.	Combinación con materiales en la propia síntesis. Resultados procedimiento de mecanosíntesis.....	30
<b>4.3.</b>	<b>Resultados de membranas híbridas CON TpPa-1.....</b>	<b>33</b>
4.3.1.	Resultados XRD.....	33
4.3.2.	Resultados SEM.....	33
4.3.3.	Resultados FTIR.....	35
4.4.4.	Resultados TGA.....	36
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....</b>	<b>37</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>39</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>44</b>
<b>7.1.</b>	<b>Estudio de propiedades y modos de síntesis de COF basados en aminas. ....</b>	<b>44</b>
<b>7.2.</b>	<b>Reactivos.....</b>	<b>45</b>
<b>7.3.</b>	<b>Técnicas instrumentales.....</b>	<b>46</b>
7.3.1.	Difracción de Rayos X (XRD).....	46
7.3.2.	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	46
7.3.3.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	46
7.3.4.	Análisis de Adsorción de Gases (BET) .....	47
7.3.5.	Espectroscopía Infrarroja por Transformada por Fourier (FTIR).....	47
<b>7.4.</b>	<b>Experimentación y resultados adicionales.....</b>	<b>48</b>
7.4.1.	Estudio tiempo de reacción. Procedimiento de mecanosíntesis.....	48
7.4.2.	Condiciones de activación. Procedimiento de mecanosíntesis.....	48
7.4.3.	Combinación con materiales en la propia síntesis. Procedimiento de mecanosíntesis.....	50
7.4.4.	Combinación con materiales en la propia síntesis. Procedimiento de síntesis solvotermal en agua y medio ácido.....	51
7.4.5.	Combinación con materiales en la propia síntesis. Proporciones.....	52
<b>7.5.</b>	<b>Imágenes SEM.....</b>	<b>53</b>
7.5.1.	Mecanosíntesis TpPa-1: Tiempos de reacción 30 y 60 minutos.....	53
7.5.2.	Estudio influencia de catalizador en la mecanosíntesis.....	53
7.5.3.	Desagregación por molienda y ultrasonidos con disolvente. Resultados procedimiento de mecanosíntesis.....	54
7.5.4.	Desagregación por molienda y ultrasonidos por disolvente. Resultados procedimiento solvotermal en agua y medio ácido.....	54
7.5.5.	Combinación con materiales en la propia síntesis. Procedimiento de mecanosíntesis.....	55
7.5.6.	Membranas híbridas con TpPa-1.....	56

7.6. Índice de figuras. ....	57
7.7. Índice de tablas.....	59

# **MEMORIA**

# 1. INTRODUCCIÓN.

## 1.1 Contexto.

Las membranas híbridas o membranas mixtas (del inglés *mixed matrix membranes*–MMM) surgen como una de las soluciones a la limitación marcada por el límite de Robeson [1] en cuanto a la capacidad de separación de membranas poliméricas convencionales. Este límite de Robeson indicaría que hay un compromiso entre los dos factores (selectividad y permeabilidad) que denotan su capacidad de separación, por lo general el aumento de la selectividad penaliza la permeabilidad y viceversa. Estas MMM son membranas en las que se han embebido materiales nanoestructurados porosos en una fase polimérica continua, con el objetivo de combinar los beneficios proporcionados por las dos fases. Por un lado, los materiales porosos, que presentan una gran capacidad de separación y una alta estabilidad térmica, pero de coste elevado y más difíciles de procesar en forma de membrana. Y, por otro lado, las membranas poliméricas, las más utilizadas debido a su facilidad de procesado y resistencia mecánica, pero que muestran esta citada limitación en su capacidad de separación. Por consiguiente, el desarrollo de materiales nanoestructurados que se aborda en este Trabajo Fin de Grado (TFG) se presenta como una oportunidad para progresar en el desarrollo de membranas mixtas.

La investigación realizada en este TFG se ha llevado a cabo en el grupo de investigación Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) que pertenece tanto al departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza como al Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA) de la Universidad de Zaragoza y CSIC. El grupo CREG tiene una gran experiencia en la síntesis de estructuras metal-orgánicas porosas (del inglés *metal-organic frameworks*-MOF), zeolitas, óxidos de grafeno (*graphene oxide*-GO), nanotubos de carbono, entre otros, comprobándose en numerosos estudios la efectividad de dichos rellenos en las propiedades de las membranas mixtas [2-5]. Entre las aplicaciones potenciales el grupo se ha centrado en el uso de diferentes materiales nanoestructurados porosos para su incorporación a membranas poliméricas e incrementar sus propiedades selectivas: separación de gases (captura de CO<sub>2</sub>, purificación de H<sub>2</sub>, etc.), nanofiltración, pervaporación o reactores de membrana.

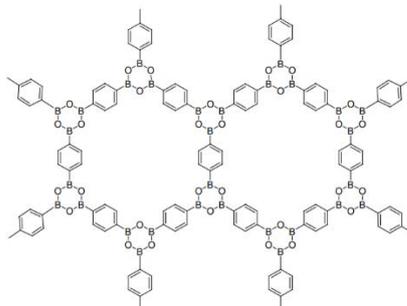
En las MMM, la adherencia de los materiales antes citados a la matriz polimérica puede resultar comprometida debido a la naturaleza total o parcialmente inorgánica de las zeolitas o los MOF, respectivamente. Por ello, se plantean las estructuras orgánicas covalente (*covalent organic frameworks*-COF) como una nueva clase de materiales nanoestructurados porosos cristalinos, para solucionar dicho problema de compatibilidad. Este es el primer TFG que aborda la síntesis y caracterización de estos prometedoros materiales, los COF. Además, se trata de desarrollar procedimientos de síntesis libres de disolventes orgánicos que pueden ser tóxicos y tener un alto impacto ambiental.

## 1.2. Covalent Organic Frameworks (COF).

Los COF, en general, están compuestos por los elementos H, C, N, O, Si, y B, y se caracterizan porque se unen entre ellos mediante fuertes enlaces covalentes, de modo que proporcionan una porosidad permanente, gran superficie específica y una alta cristalinidad. Además, es preciso destacar que son materiales con densidades relativamente bajas debido a que sus constituyentes mencionados son elementos livianos, y presentan también elevadas estabilidades térmicas y químicas. Todo esto hace que tengan su aplicación en los campos de investigación de catálisis [6],

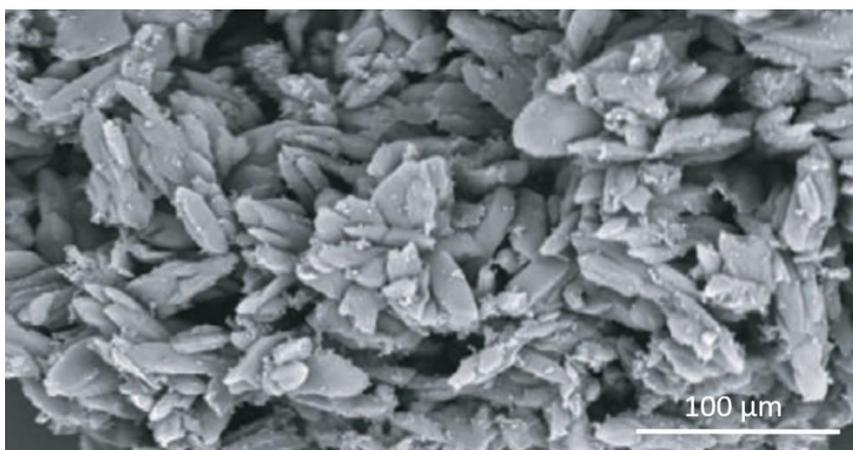
almacenamiento de gases [7,8], separación de gases [9-14], nanofiltración [15], pervaporación [16-18], tratamiento de aguas [19-22], etc.

Esta área de investigación ha crecido considerablemente en los últimos años desde que se sintetizara el primer tipo de COF, llamado COF-1 (véase *figura 1*) en el año 2005 [24], teniendo como resultado una extensa variedad de materiales novedosos con propiedades totalmente diferentes.



**Figura 1. Estructura COF-1 [24].**

Se pueden clasificar según su estructura en materiales 2D o 3D, siendo las estructuras 2D las que se han estudiado y sintetizado de forma mayoritaria. En la *figura 2* se puede ver una imagen de microscopía electrónica que muestra láminas apiladas unas sobre otras para formar estructuras aglomeradas.



**Figura 2. Imágen SEM morfología laminar COF-1 [24].**

### 1.3. Procedimientos de síntesis de COF.

Con respecto a los procedimientos de síntesis de COF, los métodos convencionales y más utilizado son los siguientes:

- **SÍNTESIS SOLVOTERMAL:** Los ligandos precursores del COF se mezclan con disolventes orgánicos en un recipiente. Luego, el recipiente se sella y se calienta a una temperatura determinada durante un cierto tiempo de reacción. Finalmente, el precipitado se recoge, se lava con los disolventes adecuados y se seca, para tener como forma final el material en polvo. Normalmente los disolventes utilizados son mezclas de mesitileno-dioxano, dimetilacetamida (DMAC)-diclorobenceno, dioxano-tolueno, etc. También es preciso destacar que en algunas ocasiones es preciso una atmósfera inerte para proteger a alguno de los precursores de reacciones de oxidación con el oxígeno del aire [16-25].

- **SÍNTESIS INTERFACIAL:** Consiste en llevar a cabo una polimerización interfacial de COF entre dos fases inmiscibles donde cada una de ellas contiene al menos un ligando precursor del COF. Se puede realizar directamente sobre un soporte poroso fijado adecuadamente en una celda de difusión, para ello es necesario preparar una disolución acuosa y otra orgánica que contengan disueltos los ligandos precursores. Debido al gradiente de concentraciones y a la solubilidad, difunde uno de los ligandos, de forma que los ligandos reaccionan y forman una capa de COF en una u otra cara del soporte. Finalmente, la capa del material sobre el sustrato se recoge, y se lava con los disolventes adecuados. La ventaja con respecto a la síntesis solvotermal es que el procedimiento puede desarrollarse a temperatura ambiente y puede permitir el control de la síntesis en la interfase agua-disolvente. Sin embargo, se plantea todavía el uso de disolventes orgánicos para llevar a cabo la reacción [22-25].
- **SÍNTESIS SONOQUÍMICA:** Este procedimiento de síntesis se lleva a cabo mediante la aplicación de ultrasonidos. Los precursores del COF se mezclan en el medio de reacción, que son disoluciones de mezclas de disolventes orgánicos agresivos, como los usados en los modos anteriormente descritos (mesitileno, dioxano, etc.). A continuación, la mezcla de reacción se somete a un tratamiento de ultrasonidos, en la cual influyen numerosos parámetros de control, como pueden ser la temperatura, potencia y tiempo. Durante el proceso se pueden llegar a alcanzar temperaturas locales extremadamente altas (5000 – 25000 K) y presiones superiores a 1000 bar, así como extraordinarias velocidades de calentamiento y enfriamiento. En definitiva, el uso de ultrasonidos de alta intensidad mejora la reactividad de los ligandos precursores del COF, además de reducir el consumo energético pues se lleva a cabo con tiempos de reacción mucho menores (~1-2 horas) en comparación con la síntesis solvotermal [26, 27].
- **SÍNTESIS POR MICROONDAS:** Este procedimiento de síntesis se caracteriza porque se lleva a cabo en un reactor de microondas. Los ligandos precursores del COF se disuelven en el disolvente correspondiente o mezcla de disolventes orgánicos, y se introducen en dicho reactor, donde se calienta la mezcla agitándose de forma continua, obteniéndose una temperatura prácticamente homogénea. Se trata de un método eficiente y rápido, de forma que es posible la síntesis a gran escala. Dicho procedimiento podría llegar a ser una gran alternativa para el método solvotermal [25-29]

En las *tablas 1 y 2* se recogen las características y posibilidades de aplicación de algunos de los COF más estudiados actualmente y que se han recopilado para este TFG. Los materiales más interesantes, en cuanto a una futura aplicación a membranas, serían aquellos que presentan un tamaño de poro idóneo desde el punto de vista del tamizado molecular, lo cual es interesante para la purificación y separación de mezclas de gases. Además, resulta clave el tamaño de partícula de los sólidos, que debe ser el adecuado a la hora de llevar a cabo una incorporación en las membranas. Finalmente, también es preciso tener en cuenta los valores de superficie específica, propiedad característica de los sólidos referida a su capacidad de adsorción.

Atendiendo únicamente a las *tablas 1 y 2*, la mayoría de estos COF podrían ser candidatos a la hora de aplicarlos en la tecnología de membrana como rellenos. Sin embargo, en las *tablas 3 y 4* se pone de manifiesto el principal inconveniente que presentan estos materiales, y es que las condiciones de síntesis de los COF pueden llegar a ser realmente extremas, siendo necesarias generalmente elevadas temperaturas, uso de disolventes orgánicos relativamente agresivos, tiempos largos de reacción, atmósferas inertes (como en el caso del COF SNW-1), etc; dificultando seriamente la escalabilidad y aplicación de estos materiales en la industria.

**Tabla 1. Recopilación de propiedades y aplicaciones de los COF más estudiados (I).**

COF	TAMAÑO DE PORO (nm)	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	SUPERFICIE ESPECÍFICA BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	APLICACIÓN	REFERENCIAS
COF-1	0.6	0.5-1.5	750	Separación de gases	[33]
COF-5	2.7	<0.5	2019	Separación de gases	[29]
COF-300	0.89 [16]	1-1.5 [30]	1360 [16]	Pervaporación	[16]
	1.28 [30]		2140 [30]	Separación de $\text{CO}_2/\text{CH}_4$	[30]
COF-5	2.7	0.4-0.6	964.9	Separación de $\text{CO}_2/\text{N}_2$	[9]
COF-LZU1	1.8	0.276	324.8	Pervaporación	[17]
SNW-1	0.5	< 0.1 [10]	653 [10]	Nanofiltración	[10]
		< 0.5 [11]	780 [11]	Separación de gases	[11]
		0.2 [15]	858 [18]	Pervaporación	[15] [18]

**Tabla 2. Recopilación de propiedades y aplicaciones de los COF más estudiados (II).**

COF	TAMAÑO DE PORO (nm)	TAMAÑO DE PARTÍCULA/ESPESOR DE MEMBRANA ( $\mu\text{m}$ )	SUPERFICIE ESPECÍFICA BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	APLICACIÓN	REFERENCIAS
TpPa-1	1.25	1-2	535	Separación de gases	[31]
TpPa-2	1.35	1-2	339	Separación de gases	[31]
NUS-2 2D COF	0.8	Espesor membrana: 50-100 nm	415	Separación de $\text{CO}_2$	[14]
NUS-3 2D COF	1.8	Espesor membrana: 50-100 nm	757	Separación de $\text{CO}_2$	[14]
COF-102	1.2	1-2	3472	Almacenamiento de gases	[32]
COF-103	1.2	1-2	4210	Almacenamiento de gases	[32]
COF-10 2D COF	3.2 [7]	~0.5	2080	Almacenamiento de gas	[7]
	3.41 [8]				[8]

**Tabla 3. Condiciones de reacción de los COF más estudiados (I).**

COF	DISOLVENTES DE REACCIÓN	TIEMPO DE REACCIÓN (h)	TEMPERATURA DE REACCIÓN (°C)	DISOLVENTES DE LAVADO	REFERENCIAS
COF-1	Mesitileno Dioxano	72	120	Dioxano	[33]
COF-5	Mesitileno Dioxano	2.5	85	Acetona	[9]
COF-300	Ácido acético Dioxano	72	120	Tetrahidrofurano	[16]
COF-LZU1	Ácido acético Dioxano	72	Temperatura ambiente	Tetrahidrofurano Acetona Metanol	[17]
SNW-1	Dimetilsulfóxido Tetrahidrofurano	72	180	Acetona Dimetilformamida Tetrahidrofurano	[11]

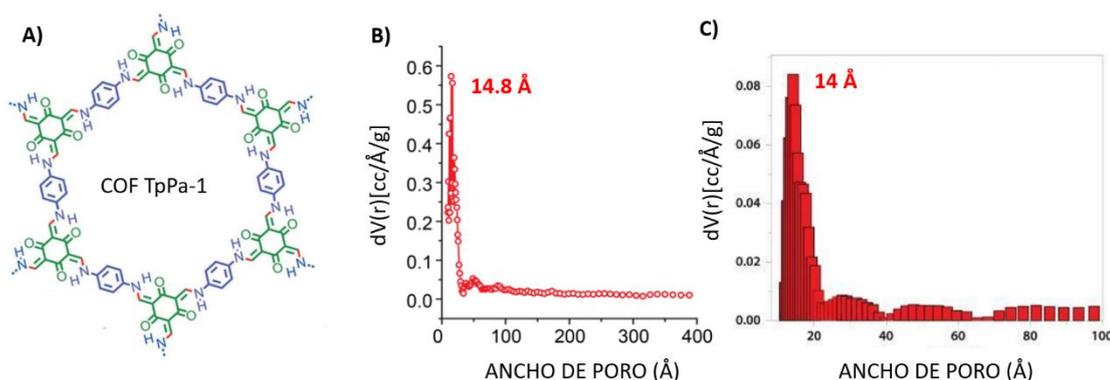
**Tabla 4. Condiciones de reacción de los COF más estudiados (II).**

COF	DISOLVENTES DE REACCIÓN	TIEMPO DE REACCIÓN (h)	TEMPERATURA DE REACCIÓN (°C)	DISOLVENTES DE LAVADO	REFERENCIAS
TpPa-1	Mesitileno Dioxano Ácido acético	72	120	Acetona	[31]
TpPa-2	Mesitileno Dioxano Ácido acético	72	120	Acetona	[31]
NUS-2 2D COF	Mesitileno Dioxano Ácido acético	72	120	Acetona Tetrahidrofurano Etanol	[14]
NUS-3 2D COF	Mesitileno Dioxano Ácido acético	72	120	Acetona Tetrahidrofurano Etanol	[14]
COF-102	Mesitileno Dioxano	96	85	Tetrahidrofurano	[32]
COF-103	Mesitileno Dioxano	96	85	Tetrahidrofurano	[32]
COF-10 2D COF	Mesitileno Dioxano	72	85	Acetona	[8]

Otro gran inconveniente en la síntesis de estos materiales porosos es que estas condiciones de reacción mencionadas se contraponen totalmente a la nueva tendencia emergente dentro de la Ingeniería Química en particular, y del mundo industrial en general, de seguir un camino de operaciones y procesos menos contaminantes. Entre otros podría ser la sustitución de disolventes orgánicos por unos menos agresivos o la optimización energética. En este sentido, se encuentra una novedosa clase de COF constituidos por aminas que ofrecen alternativas de síntesis interesantes que pueden llegar a reemplazar a los métodos convencionales menos respetuosos con el medio ambiente.

#### 1.4. Selección COF.

En las *tablas A.1, A.2 y A3*, del *anexo 7.1* se muestra un estudio de las propiedades y los métodos de síntesis de los diferentes COF basados en aminas que fundamentan la selección del COF a estudio. Entre ellos, el COF TpPa-1 es de las estructuras orgánicas covalentes que más investigaciones se han reportado hasta el momento, de tal manera que se conoce en profundidad su mecanismo de reacción, sus resultados de caracterización y posibles aplicaciones. Sus ligandos precursores son *1,4-fenilendiamina (Pa-1)* y *1,3,5-triformilfloroglucinol (Tp)*. Por otra parte, este tipo de COF se ha sintetizado por dos procedimientos, además de los convencionales mencionados anteriormente, que son la **mecanosíntesis (MC)** [34] y la **síntesis solvotermal en agua-medio ácido** [35]. En la *figura 3* se muestra la estructura del COF TpPa-1, así como sus tamaños de poros según bibliografía para cada uno de los procedimientos de síntesis mencionados.



**Figura 3. A) Estructura TpPa-1 [35]; Distribución tamaño de poro TpPa-1 obtenido por el procedimiento experimental; B) mecano-síntesis [34]; C) solvotermal en agua y medio ácido [35].**

Históricamente, la mecanoquímica ha tenido un papel secundario en el contexto de la síntesis química, predominando los procedimientos en disolución. Sin embargo, la dependencia preocupante de los disolventes orgánicos en la industria ha hecho que, en los últimos años, esta ruta tome mucha más importancia en el campo de la investigación, puesto que ofrece mayor sostenibilidad al eliminar o reducir el uso de dichos disolventes. La mecano-síntesis planteada para este COF consiste básicamente en una molienda asistida por líquido (del inglés *liquid assisted grinding-LAG*) en la que se lleva a cabo una reacción de trituración combinada con una mínima cantidad de disolvente (del orden de  $\mu\text{L}$ ), el cual en este caso es agua desionizada. En este procedimiento se produce un aumento de la superficie de contacto a la vez que se reduce el tamaño de las partículas, lo que favorece a una mezcla más íntima entre los ligandos precursores del COF [36, 37].

Por otra parte, la síntesis en agua y medio ácido se puede considerar, a grandes rasgos, una variación muy ventajosa del procedimiento de síntesis solvotermal. En primer lugar, utiliza agua como medio de reacción, al igual que en la mecano-síntesis, que es el disolvente más respetuoso medioambientalmente hablando y, en segundo lugar y en menor medida, ácido acético como catalizador del proceso. De esta forma se reduce considerablemente el uso de disolventes orgánicos agresivos durante el procedimiento de síntesis. También cabe mencionar que el procedimiento de síntesis por mecano-síntesis con disolventes orgánicos [38] en principio resultó de interés para este trabajo debido a que se sintetizaba íntegramente a temperatura ambiente, salvando en cierta medida parte del gasto energético que conlleva realizar las síntesis a elevada temperatura. Sin embargo, el hecho de usar, aunque sea en cantidades mínimas, disolventes muy agresivos y peligrosos y sus

deficientes propiedades texturales (áreas BET muy bajas y tamaños de partículas mayores que los otros métodos), hicieron que se desechara esta propuesta.

Además, otra ventaja de estos COF basados en aminas es que la cantidad de uno de los ligandos que no haya reaccionado, la amina (concretamente en este caso el Pa-1), es fácilmente eliminable mediante lavado con agua ya que es soluble. De esta forma también se reduce el uso de disolventes orgánicos en la etapa final de lavado para la recogida del material de interés. Por todas estas razones, el COF TpPa-1 ha sido seleccionado como potencial candidato para abrir esta nueva línea de investigación en el grupo CREG y en el recién creado Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA).

## 2. OBJETIVOS DEL PROYECTO.

El objetivo principal de este TFG es sintetizar un COF en condiciones de síntesis más verdes que las síntesis convencionales y que pueda utilizarse para la preparación de membranas híbridas. Los objetivos específicos del proyecto se mencionan a continuación:

- Estudio de las condiciones de síntesis de un COF basado en aminas (el denominado TpPa-1) mediante dos métodos de síntesis respetuosos medioambientalmente, como son la mecanosíntesis y la síntesis solvotermal en agua-medio ácido.
- Estudio de propuestas para mejorar la desagregación y reducción del tamaño de partícula de los materiales nanoestructurados a embeber en las membranas poliméricas. Dichas propuestas consisten en una desagregación por molienda a temperatura ambiente y dispersión en disolvente y, por otra parte, la combinación de los ligandos precursores del COF con distintos materiales (GO, Grafito y NaCl) que pudieran intercalarse en la propia síntesis del COF.
- Estudio de la incorporación de los COF preparados en forma de membranas híbridas. Como polímero se ha escogido la polisulfona dada la amplia experiencia que tiene el grupo con dicho polímero.
- Caracterización por diferentes técnicas (Microscopía Electrónica de Barrido, SEM; Análisis Termogravimétrico, TGA; Difracción de Rayos X, XRD; Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR; y adsorción de N<sub>2</sub>) de los COF preparados.
- Caracterización de las membranas preparadas por diferentes técnicas (SEM, TGA, XRD y FTIR) para estudiar la dispersión e interacción de los materiales, así como poder observar la preservación de las estructuras del COF.

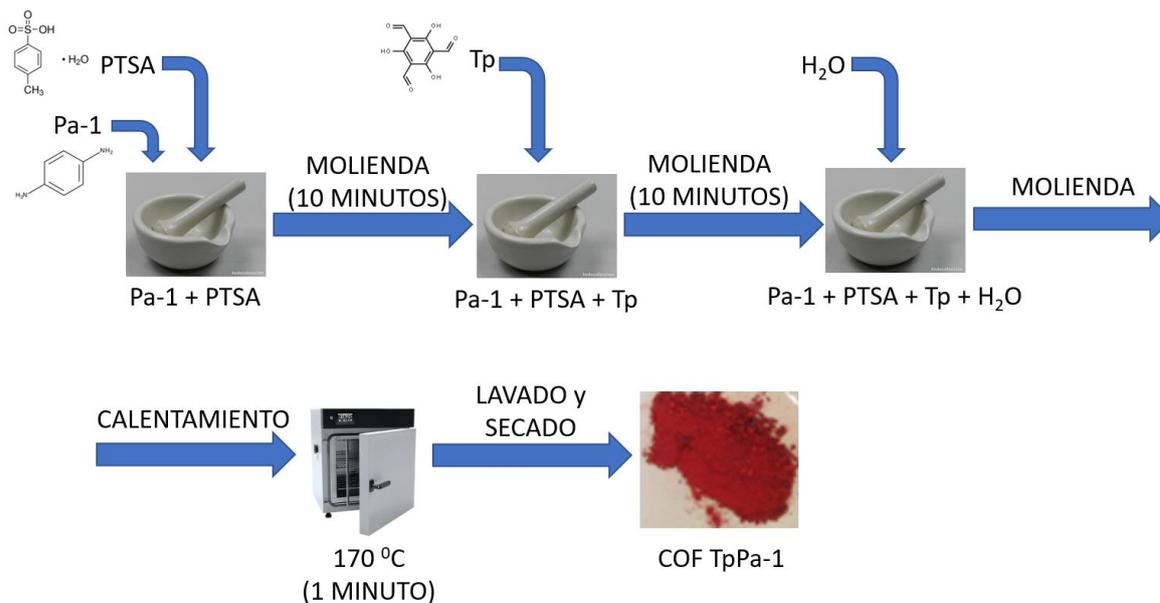
### 3. MATERIALES Y SISTEMA EXPERIMENTAL.

#### 3.1. Síntesis del COF TpPa-1.

##### 3.1.1. Procedimiento I: Mecanosíntesis.

Para llevar a cabo este procedimiento de síntesis fueron necesarios los ligandos precursores de la formación del COF, que son los compuestos *1,4-fenilendiamina* (Pa-1,  $C_6H_8N_2$ ) y *1,3,5-triformilfloroglucinol* (Tp,  $C_9H_{12}O_6$ ), así como también fue imprescindible el uso del compuesto *ácido p-toluenosulfónico monohidratado* (PTSA,  $CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ ) como catalizador de la reacción.

El procedimiento de mecano-síntesis fue similar al desarrollado y reportado por Banerjee y cols. [34]. En la *figura 4* se puede observar un esquema del proceso de síntesis.



**Figura 4. Procedimiento de mecano-síntesis para el COF TpPa-1.**

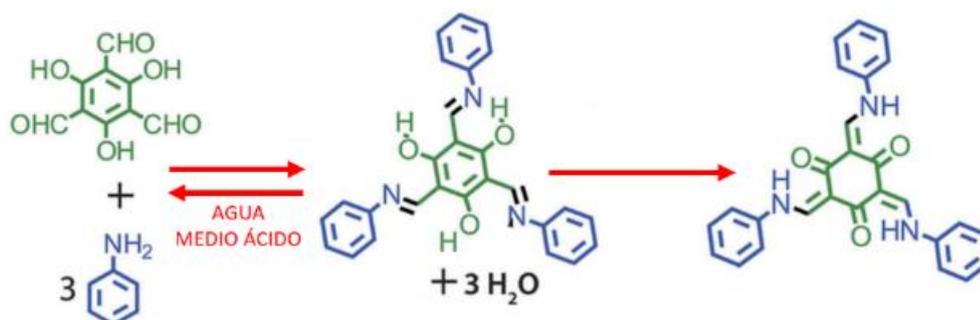
En primer lugar, se adiciona en un mortero 474.5 mg del catalizador PTSA y 48.6 mg de la amina Pa-1, y se mezclan durante 10 min. Posteriormente se añaden 63 mg del otro ligando, Tp, y se vuelve a moler durante 10 min más. En este momento la mezcla de reacción pasa de color blanco a amarillo verdoso. Luego se añaden 100  $\mu$ L de agua gota a gota, y se vuelve a moler hasta que la mezcla de reacción cambia de color a naranja. A continuación, la mezcla en polvo se pasa a un crisol y se introduce en la estufa previamente calentada a 170  $^{\circ}$ C durante 1 minuto, tiempo mínimo para el cual la muestra adopta un color rojo, indicativo de una síntesis correcta del COF. Para eliminar cualquier tipo de impureza y los reactivos que no han reaccionado, se lleva a cabo una etapa de lavado con agua caliente (aproximadamente 50-60  $^{\circ}$ C), dimetilacetamida (DMAc) y acetona 2 veces, y el sólido se recoge por centrifugación. Finalmente, a la muestra en polvo se le aplicó un tratamiento térmico de activación en una estufa a 180  $^{\circ}$ C durante 24 h. Es preciso mencionar que, dentro de este método de síntesis, se plantearon realizar una serie de experimentos con diferentes condiciones de reacción con el objetivo de encontrar las óptimas. Estos experimentos vienen recogidos en el *apartado 3.4*.

##### 3.1.2. Procedimiento II: Síntesis solvotermal en agua y medio ácido.

Al igual que en la mecano-síntesis, en la síntesis solvotermal en agua y medio ácido también fueron necesarios los ligandos descritos en el *apartado 3.1.1*, así como el uso de un catalizador para la reacción. En este procedimiento el catalizador fue ácido acético glacial ( $CH_3COOH$ ).

En un principio el procedimiento de síntesis solvotermal fue idéntico al desarrollado y reportado por Banerjee y cols. [35], introduciendo una pequeña modificación en el tiempo de reacción. Según la bibliografía, el tiempo para la reacción era de 3 días, no obstante, de forma inicial y con el objetivo de intentar reducir considerablemente el consumo energético, se planteó un tiempo de reacción de 1 día. Sin embargo, en el *apartado 4.1.2.1*, se mostrará que estas condiciones no fueron las suficientes para alcanzar la síntesis adecuada del COF.

Una vez elegido el tiempo óptimo, el desafío ahora era intentar eliminar los restos del ligando Tp que impedían obtener el material completamente puro. Para ello, se planteó modificar la relación molar de los reactivos, de tal forma que se trabajara con un exceso de amina, la cual es más fácil de eliminar, ya que es suficiente con el lavado con agua. Ahora bien, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción en dicho medio (véase *figura 5*), se decidió plantear un exceso de amina del 50% con respecto al estequiométrico, facilitando así la máxima conversión del Tp.

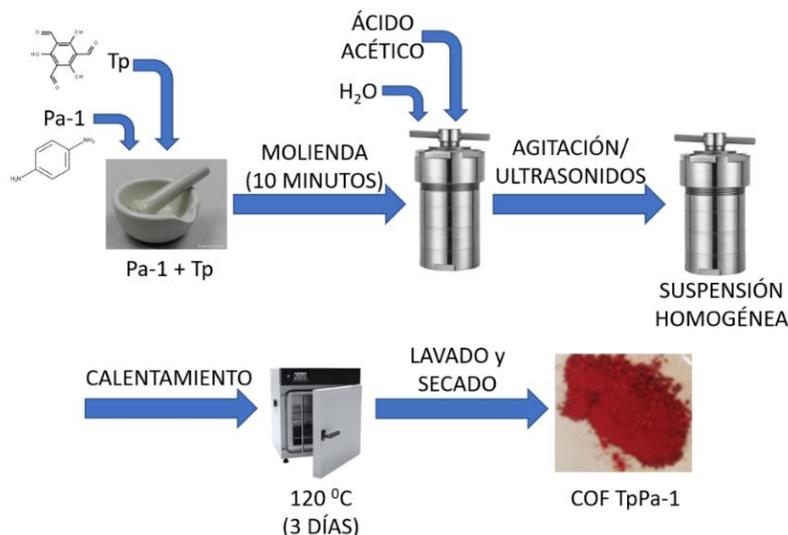


**Figura 5. Estequiometría del procedimiento de síntesis solvotermal en agua y medio ácido para COF TpPa-1.**

Teniendo en cuenta las proporciones, según bibliografía, entre el volumen de la disolución y las cantidades de los reactivos en polvo, por cada 13.5 mL de disolución (agua + ácido acético), era capaz de dispersar 277.5 mg de material en polvo (Pa-1 + Tp). Por lo tanto, atendiendo a la premisa de evitar una sobresaturación del medio de reacción, se calculó la cantidad de amina necesaria partiendo de una mínima cantidad de Tp (85.5 mg), utilizando los pesos moleculares de los reactivos:

$$85.5 \text{ mg Tp} \cdot \frac{\text{mmol Tp}}{216.19 \text{ mg}} \cdot \frac{3 \text{ mmol Pa} - 1 \text{ esteq}}{1 \text{ mmol Tp}} \cdot \frac{1.5 \text{ mmol Pa} - 1 \text{ exceso}}{1 \text{ mmol Pa} - 1 \text{ esteq}} \cdot \frac{108.14 \text{ mg Pa} - 1}{1 \text{ mmol Pa} - 1} = 192.5 \text{ mg Pa} - 1$$

Por tanto, el procedimiento a seguir fue el siguiente (véase *figura 6*). En primer lugar, se añaden al mortero 192.5 mg de Pa-1 (1,78 mmol) y 85.5 mg de Tp (0.39 mmol), y se muelen durante 10 min hasta que la mezcla de reacción adopta un color naranja muy intenso. A continuación, se traspa el sólido a un autoclave y se añaden 9 mL de agua destilada y 4.5 mL de ácido acético. Posteriormente se lleva a agitación y ultrasonidos durante 10 minutos cada etapa, hasta que el sólido se encuentra totalmente disperso. Posteriormente, el autoclave se mete en una estufa a 120 °C durante 3 días. Con el objetivo de eliminar impurezas, la amina sin reaccionar y el ácido acético, se llevó a cabo una etapa final de lavado con agua y etanol 2-3 veces, y se recogió por centrifugación. Finalmente, se aplicó al sólido un tratamiento térmico de activación en estufa a 120 °C durante 24 horas. Al igual que en la mecanosíntesis, los experimentos realizados para el procedimiento solvotermal en agua y medio ácido se recogen en el *apartado 3.4*.



**Figura 6. Procedimiento de síntesis solvotermal en agua y medio ácido para el COF TpPa-1.**

### 3.2. Propuestas de mejora en la síntesis del COF TpPa-1.

#### 3.2.1. Desagregación por molienda y dispersión en disolvente: CON.

En este apartado se plantea un proceso de deslaminación mediante molienda con el objetivo de favorecer la desagregación de las partículas de COF. Se trata de obtener lo que se ha denominado en literatura como *CON* (del inglés *covalent organic nanosheets*) [39]. El procedimiento es el siguiente: Se recogen ~100 mg de COF, se ponen en un mortero y se añaden 4-6 gotas de metanol gota a gota. Inmediatamente se muele la muestra durante 30 min. Pasado este tiempo, y una vez que la muestra ha adoptado un color rojo muy intenso, se dispersa en unos 200 mL de metanol mediante ultrasonidos, durante 15 min. Finalmente, el sólido se recoge por centrifugación y se deja secar a 40 °C durante toda la noche. Es preciso destacar que este proceso se lleva a cabo íntegramente a temperatura ambiente, lo cual contribuye a la nueva tendencia de plantear procesos medioambientalmente más respetuosos.

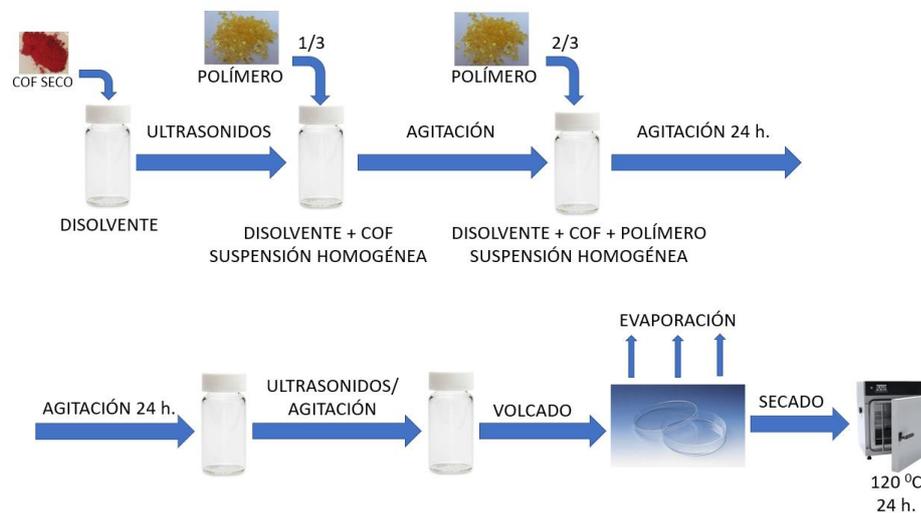
#### 3.2.2. Combinación con materiales para favorecer la deslaminación por mecano-síntesis.

Como una novedad al proceso de mecano-síntesis utilizado en este trabajo y posible solución a la tendencia a la aglomeración de las partículas 2D del TpPa-1, se decidió mezclar los ligandos precursores de la formación del COF durante la propia síntesis con distintos materiales, concretamente GO y grafito, ambos laminares, y NaCl. En el caso del GO fue sintetizado por otros investigadores del laboratorio, siguiendo el método Hummers [40] mientras que el grafito usado fue de un tamaño de partícula de 5 µm y el NaCl utilizado presentaba una pureza del 99.5% en peso. Dichos materiales se adicionaron, para el caso de la mecano-síntesis, en una relación 50:50 en peso con respecto a la suma total de las cantidades de los dos reactivos (véase *anexo 7.4.5*). Para ello, tras la adición y molienda del catalizador y los precursores, se adicionaron 111.6 mg del correspondiente material para deslaminar y se volvió a moler durante 10 min más. A partir de este paso, el procedimiento de síntesis y la etapa de lavado fue similar a lo descrito en el *apartado 3.1.1*. Es preciso destacar que para todas estas mezclas de reacción se tomó como tiempo de reacción 5 min, manteniendo los restantes parámetros invariados.

Además, dicha combinación también se llevó a cabo en la propia síntesis del procedimiento solvotermal en agua y medio ácido. Los detalles experimentales y resultados se recogen en el *anexo 7.4.4*.

### 3.3. Preparación de membranas.

En primer lugar, fue preciso calcular la cantidad del material de relleno necesaria para que las membranas de matriz mixta tuvieran una carga del 5% combinada con un 95% de polímero. El procedimiento que se siguió fue el siguiente: se añadieron en un vial 0.2 gramos del COF y 3.6 g (por pesada) de cloroformo, disolvente ampliamente utilizado en la preparación de membranas poliméricas. A continuación, la mezcla se dispersa en ultrasonidos durante al menos 15 min. Mientras tanto, se pesó 0.38 g de polisulfona, polímero seleccionado para la fabricación de las membranas, y se trasvasó en un primer momento 1/3 aproximadamente de la cantidad del polímero pesado al vial que contenía el material orgánico disperso en el disolvente. Tras esto, se dejó agitar a bajas revoluciones durante aproximadamente 1 h y, posteriormente, se añadió la restante cantidad de polímero dejándose agitar suavemente durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se realizaron tres intervalos de ultrasonidos-agitación de unos 15 min cada etapa y se vertió sobre una placa Petri a temperatura ambiente colocando una tapa para que el disolvente se evaporase lentamente. Por último, a las membranas se les aplicó un tratamiento térmico en una estufa a vacío a 120 °C durante 24 h con el objetivo de activarlas eliminando el disolvente remanente. En la *figura 7* se puede visualizar un esquema del proceso comentado.



**Figura 7. Esquema de preparación de membranas de matriz mixta.**

Estas condiciones de preparación (cantidades de carga, polímero y disolvente) fueron las idóneas para obtener espesores de membranas de en torno a 80-100  $\mu\text{m}$ . Estos espesores fueron medidos con un micrómetro digital.

A continuación, se mencionan los materiales orgánicos que fueron seleccionados para su inserción en membranas de matriz mixta, teniendo en cuenta sus propiedades cristalinas, texturales y morfológicas:

- **TpPa-1** sintetizado por **mecanosíntesis**, cuyo tiempo de reacción óptimo fue de 5 min. y tras aplicar el método de los CON.
- **TpPa-1** sintetizado por el método **solvotermal en agua y medio ácido**, con exceso de amina y un tiempo de reacción de 3 días, y tras aplicar el método de los CON.
- **TpPa-1/GO** sintetizado por **mecanosíntesis** con tiempo de reacción de 5 min.
- **TpPa-1/Grafito** sintetizado por **mecanosíntesis** con tiempo de reacción de 5 min.
- **TpPa-1/NaCl** sintetizado por **mecanosíntesis** con tiempo de reacción de 5 min.

En la *tabla 5*, a modo de resumen, se muestran las características de las membranas preparadas.

**Tabla 5. Resumen de las membranas híbridas preparadas con COF TpPa-1.**

MEMBRANA	% CARGA	MODO DE SÍNTESIS MATERIAL ORGÁNICO	ESPESOR (μm.)
Psf	0	-	86
TpPa-1@Psf	5	Mecanosíntesis	115
TpPa-1@Psf	5	Solvotermal en agua y medio ácido	93
TpPa-1/GO@Psf	5	Mecanosíntesis	95
TpPa-1/GRAFITO@Psf	5	Mecanosíntesis	127
TpPa-1/NaCl@Psf	5	Mecanosíntesis	97

### 3.4. Resumen de la experimentación realizada.

En la *tabla 6* se muestra un resumen de los diferentes experimentos realizados para cada procedimiento de síntesis.

**Tabla 6. Resumen de las diferentes condiciones de reacción planteadas en cada experimento para cada procedimiento de síntesis elegido.**

MODO DE SÍNTESIS	ESTUDIO	DISOLVENTES DE REACCIÓN	TIEMPO DE REACCIÓN	TEMPERATURA	USO DE CATALIZADOR	LAVADOS
Mecanosíntesis	Caracterización muestra simple	Agua (100 μL)	1 min	170 °C	Sí	Agua destilada DMAC Acetona
	Tiempo de reacción	Agua (100 μL)	1, 5, 30 y 60 min	170 °C	Sí	Agua destilada DMAC Acetona
	Condiciones de activación	Agua (100 μL)	1 min	170 °C	Sí	Agua destilada DMAC Acetona
	Influencia del catalizador	Agua (100 μL)	5 y 30 min	170 °C	No	Agua destilada DMAC Acetona
	CON					
	Combinación con diferentes materiales (GO, Grafito y NaCl)					
Solvotermal en agua y medio ácido	Tiempo de reacción	Agua (9 mL) Ácido acético (4.5 mL)	1,2,3 y 5 d	120 °C	Sí	Agua destilada Etanol
	Exceso de amina	Agua (9 mL) Ácido acético (4.5 mL)	3 d	120 °C	Sí	Agua destilada Etanol
	CON					
	Combinación con diferentes materiales (GO y Grafito)					

### 3.5. Técnicas de caracterización.

Con el objetivo de llevar a cabo la caracterización morfológica y estructural de los materiales orgánicos sintetizados y las membranas preparadas, se emplearon las siguientes técnicas:

- Difracción de Rayos X (XRD)
- Análisis Termogravimétrico (TGA)
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
- Análisis de Adsorción de Gases (BET), excepto para membranas
- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

#### 3.5.1. Difracción de Rayos X (XRD).

Consiste en una técnica cristalográfica que establece las fases cristalinas presentes en una muestra en polvo, de tal forma que permite comprobar si la síntesis y preparación de las estructuras y membranas ha sido la correcta. Los espectros de difracción se obtuvieron usando un difractómetro de rayos-X Max Rigaku con un ánodo de cobre y un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.540 \text{ \AA}$ ), en un rango de  $2\theta=2.5^\circ$  a  $40^\circ$  con una velocidad de adquisición de  $0.03^\circ/\text{s}$ . (Véase *anexo 7.3.1*)

#### 3.5.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).

Esta técnica realiza un estudio de la pérdida de masa del material con el aumento de la temperatura, permitiendo obtener información sobre la estabilidad térmica tanto de los materiales orgánicos como de las membranas preparadas. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo utilizando el instrumento Mettler Toledo TGA/STDA 851e. Las muestras se colocaron en crisoles de  $70 \mu\text{L}$ , los cuales se calentaron con un programa de temperaturas de  $35$  a  $900^\circ\text{C}$ , con una rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y un flujo de nitrógeno de  $30 \text{ mL (STP)}/\text{min}$ . En el caso de las membranas, la atmósfera utilizada fue aire. (Véase *anexo 7.3.2*)

#### 3.5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La técnica de microscopía se empleó para visualizar la morfología de los materiales sintetizados, así como también para observar su distribución de forma homogénea a lo largo de las secciones transversales de las membranas preparadas con el objetivo de verificar la adhesión del COF con la fase orgánica del polímero. Las imágenes se obtuvieron utilizando el equipo FEI-Inspect F20 perteneciente al Laboratorio de Microscopía Avanzada (LMA) de la Universidad de Zaragoza, con un voltaje entre  $10$  y  $20 \text{ kV}$  y un spot entre  $2.5$  y  $3.5$ . Es preciso mencionar que las secciones transversales de las membranas se prepararon por fractura seca mediante su inmersión en nitrógeno líquido. Previo a la visualización por SEM las muestras se recubrieron con platino. (Véase *anexo 7.3.3*)

#### 3.5.4. Análisis de Adsorción de Gases (BET).

El estudio de la adsorción de gases en sólidos es una técnica que tiene por objetivo estudiar la textura porosa del material, de tal forma que se permite determinar el área superficial (o superficie específica por unidad de masa), así como también el volumen y la distribución del tamaño de poro, y las isotermas de adsorción-desorción. Las muestras se sometieron a la adsorción de nitrógeno a  $77 \text{ K}$ , variando la presión relativa.

El equipo utilizado fue el Micromeritics Tristar 3000. Las estructuras fueron previamente desgasificadas a vacío con una rampa de temperatura de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta los  $150^\circ\text{C}$ , manteniendo dicha temperatura durante  $12 \text{ h}$ . (Véase *anexo 7.3.4*)

### 3.5.5. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica es útil para la identificación de un compuesto e investigar la composición de una muestra del material orgánico o de las membranas preparadas, permitiendo estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional molecular. El equipo utilizado fue Bruker Vertex 70 Spectrophometer con detector DTGS y el accesorio ATR Golden Gate de diamante. Los espectros se tomaron entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . (Véase anexo 7.3.5)

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

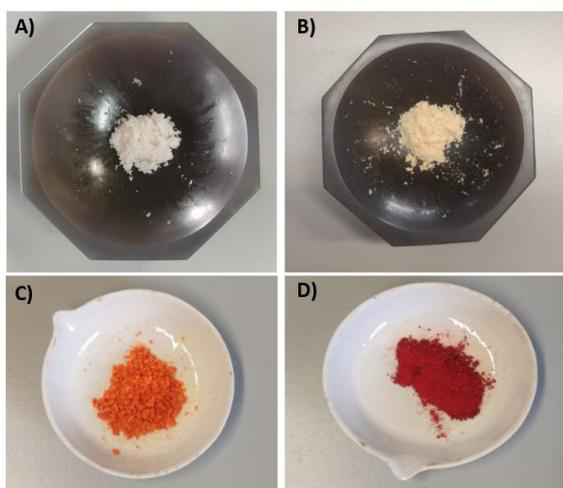
A continuación, se muestran los resultados más representativos de los experimentos realizados en esta investigación tanto de las partículas de COF como de las MMM preparadas con algunos de dichos materiales sintetizados.

### 4.1. Síntesis y caracterización del COF TpPa-1: Estudio de los parámetros de reacción.

#### 4.1.1. Resultados mecano-síntesis.

##### 4.1.1.1. Caracterización muestra simple.

En principio, según la bibliografía seguida para el método de mecano-síntesis del COF TpPa-1, el tiempo mínimo de reacción a 170 °C para el cual el material se obtenía era de 1 minuto, coincidiendo con un cambio de color de la muestra de naranja a rojo. En estas condiciones, se preparó una muestra del material con el objetivo de llevar a cabo comparaciones con los diferentes estudios, y se caracterizó por XRD, FTIR, SEM, TGA y adsorción de nitrógeno. En la *figura 8* se muestra el aspecto de la muestra en polvo para cada una de las etapas del proceso de síntesis.



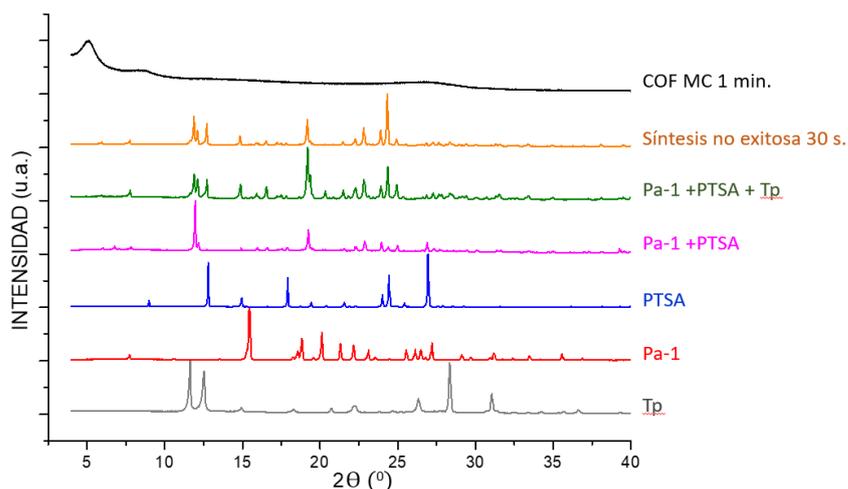
**Figura 8. (A) Mezcla catalizador PTSA y ligando Pa-1; (B) Mezcla catalizador PTSA, ligandos Pa-1 y Tp; (C) Mezcla de reacción tras la adición de las gotas de agua, paso previo a la estufa; (D) COF sintetizado y lavado.**

En la *figura 9* se muestra la difracción de rayos X para las diferentes etapas, así como también de los materiales involucrados en la mecano-síntesis y una síntesis del material que no fue exitosa debido al poco tiempo de reacción (~30 s).

La difracción del material sintetizado por mecano-síntesis en 1 min muestra ya los 3 picos característicos del COF Tp-Pa-1:

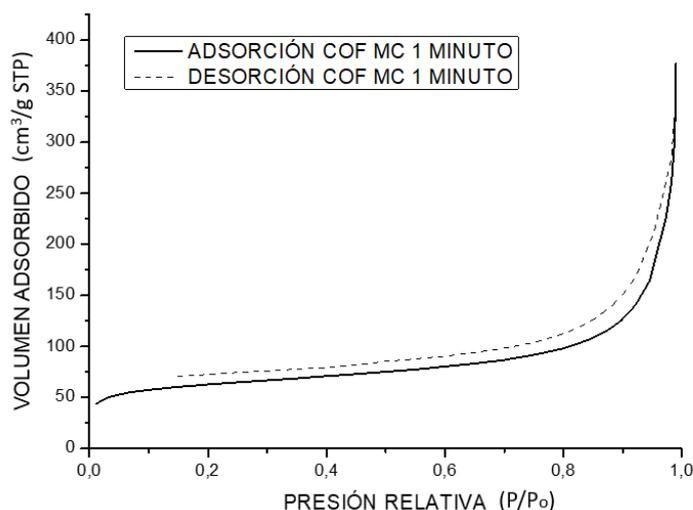
- Primer pico muy intenso a un ángulo bajo  $2\theta=5^\circ$  (plano cristalográfico 100 según los índices de Miller). Se ha relacionado al apilamiento entre las capas, propio de los materiales laminares.
- Segundo pico, menos intenso, a  $2\theta=8.5^\circ$  (plano cristalográfico 200 según los índices de Miller)
- Tercer y último pico, menos intenso y ángulos altos  $2\theta=27^\circ$  (plano cristalográfico 001 según los índices de Miller).

Se puede observar que en la difracción del COF sintetizado a 1 min no aparecen ninguno de los picos característicos de los ligandos precursores y tampoco del propio catalizador, lo cual demuestra que la etapa de lavado es sumamente importante a la hora de obtener el material sintetizado libre de impurezas. Además, es preciso mencionar que la difracción de la síntesis que estuvo menos tiempo en la estufa no llegó a alcanzar el color rojo característico de este tipo de COF. Esto refuerza la idea de que, independientemente del tiempo, adoptar dicha tonalidad es indicativo de que la formación del material covalente ha sido correcta.



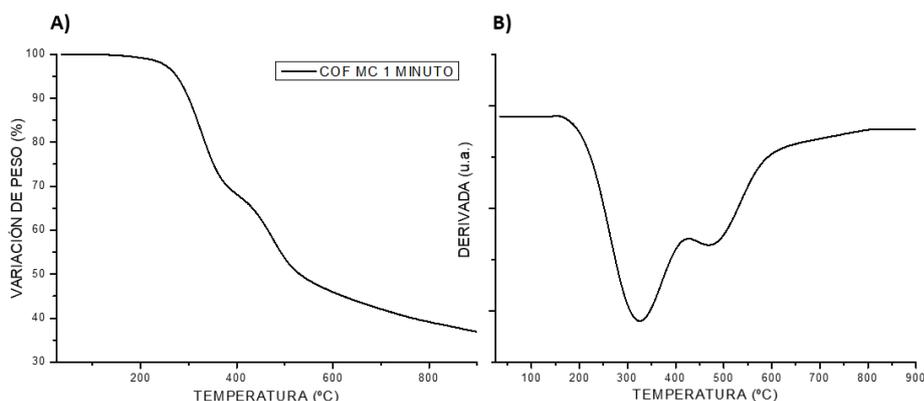
**Figura 9. XRD de diferentes etapas y materiales involucrados en la mecosíntesis.**

Por otra parte, con el objetivo de estudiar la textura porosa del material, se realizó un análisis de fisisorción, obteniéndose como resultado una superficie específica BET de 109 m<sup>2</sup>/g. En la *figura 10* se muestra la isoterma de adsorción-desorción del material, en la que se observa que se produce la adsorción a presiones relativas bajas relacionada habitualmente con microporos. No obstante, también se observa un incremento de la cantidad adsorbida destacada a presiones relativas altas con el fenómeno de histéresis, que es muy común en materiales mesoporosos. La isoterma por tanto podría considerarse una isoterma tipo I y IV acoplada. Los microporos estarían relacionados con los poros del COF y la adsorción a altas presiones podría guardar relación con la porosidad entre nanopartículas con aspecto laminar.



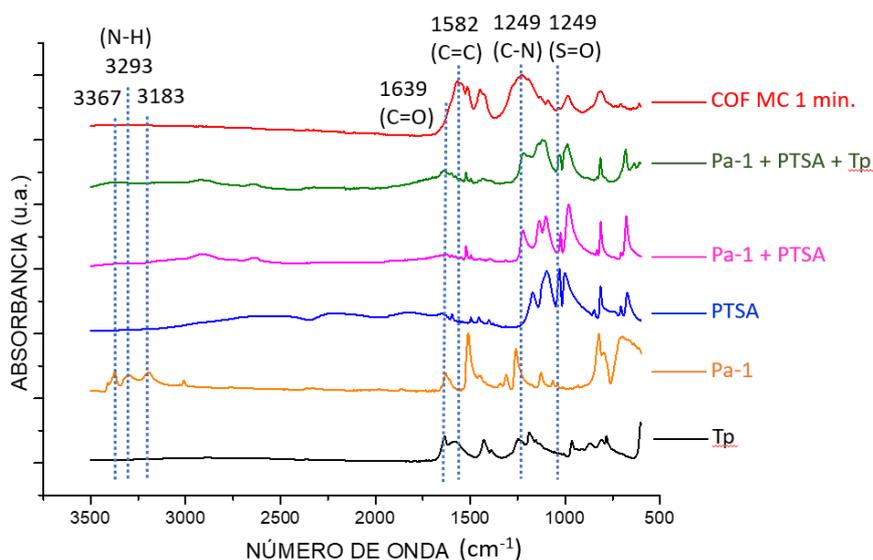
**Figura 10. Isotherma de adsorción-desorción del COF TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis en 1 min.**

En cuanto al análisis TGA (véase la *figura 11*) se debe mencionar que, previamente, las muestras se trataron térmicamente a 100 °C para eliminar el primer escalón característico de la evaporación de moléculas de agua. Ahora bien, tal y cómo se reporta en la bibliografía [34], el COF TpPa-1 muestra una estabilidad térmica superior a los 300 °C. Se observan dos pérdidas de peso, una primera con un máximo de velocidad de pérdida de peso a 320 °C, aproximadamente, que podría estar relacionado con la degradación de alguno de los reactivos que hayan podido quedar ocluidos en los poros debido al corto tiempo de reacción, ya que la temperatura de degradación del Tp y del Pa-1 se encuentra en torno a los 250 °C. Una segunda pérdida de peso está relacionada con la propia degradación del COF con un máximo de velocidad de pérdida de peso sobre 480°C.



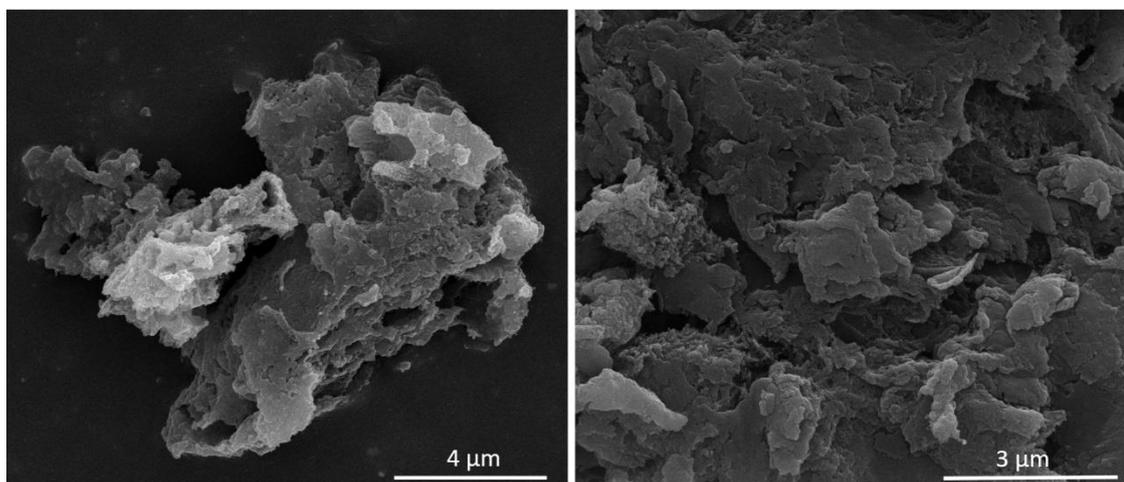
**Figura 11. TGA en atmosfera de nitrógeno del COF TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis en un minuto: A) Variación de peso normalizada. B) Derivada de la variación de peso.**

La *figura 12* muestra el espectro FTIR del COF sintetizado. Las bandas vibracionales más importantes del material se encuentran comprendidas entre las frecuencias 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro del TpPa-1 indica la consumición y eliminación completa de los ligandos precursores, puesto que no aparecen las bandas características del enlace N-H del reactivo Pa-1, y tampoco las del grupo carbonilo C=O del reactivo Tp. Además, es preciso mencionar que las bandas con fuerte intensidad a  $\sim 1249 \text{ cm}^{-1}$  (-C-N) y  $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$  (-C=C) indican claramente la formación de los enlaces covalentes de la estructura. Con respecto al enlace S=O, procede del catalizador PTSA y tampoco se observa en el infrarrojo del COF, lo que indica que el catalizador también es eliminado.



**Figura 12. Espectros FTIR de diferentes etapas y materiales involucrados en la mecosíntesis.**

Finalmente, en la *figura 13* se muestran dos imágenes SEM de la morfología y tamaño de las partículas del COF TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis. Se observa una morfología con una distribución amplia de tamaños de partículas. Dicha muestra presenta aglomerados en torno a 15-10  $\mu\text{m}$ , formados por partículas laminares que se encuentran apiladas unas sobre otras, con un tamaño de partícula de 1-2  $\mu\text{m}$ . Estos aglomerados son grandes desde el punto de vista de una futura aplicación a membranas. Por ello, en el *apartado 4.2* se plantearán diferentes propuestas de mejora en la síntesis.



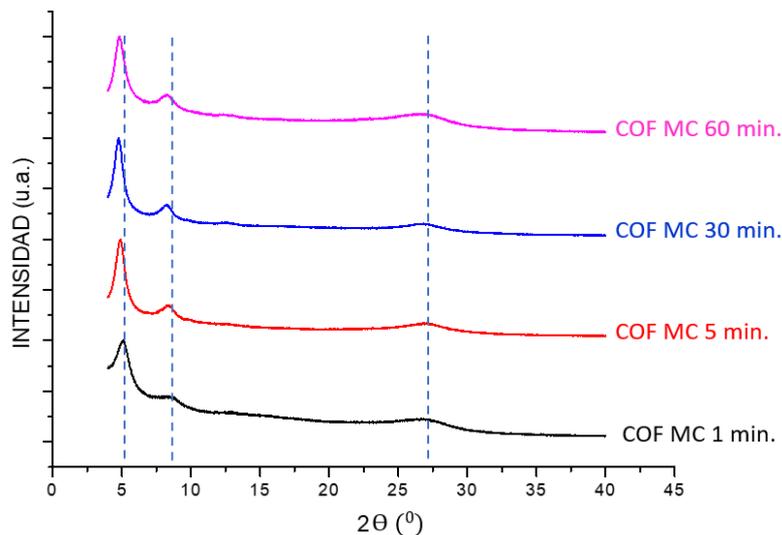
**Figura 13. Imágenes SEM del COF TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis con un tiempo de reacción de 1 min.**

#### 4.1.1.2. Estudio tiempo de reacción.

En la *figura 9* del XRD de la muestra de COF sintetizado con un tiempo de reacción de 1 min a 170  $^{\circ}\text{C}$ , se puede observar que los picos característicos presentan una intensidad relativamente menor que la reportada en bibliografía, pudiendo llegar a pensar que, aunque se ha conseguido la síntesis del material este podría ser todavía más cristalino. Además, se ha comprobado que dicha muestra presenta aglomerados de gran tamaño por lo que puede no ser la idónea de cara a una posible aplicación en membranas. Por tanto, se plantea la realización de 3 síntesis adicionales del COF TpPa-1 con tiempos de reacción de 5, 30 y 60 min, con el objetivo principal de determinar si existen cambios sustanciales en la cristalinidad y/o el tamaño de las partículas.

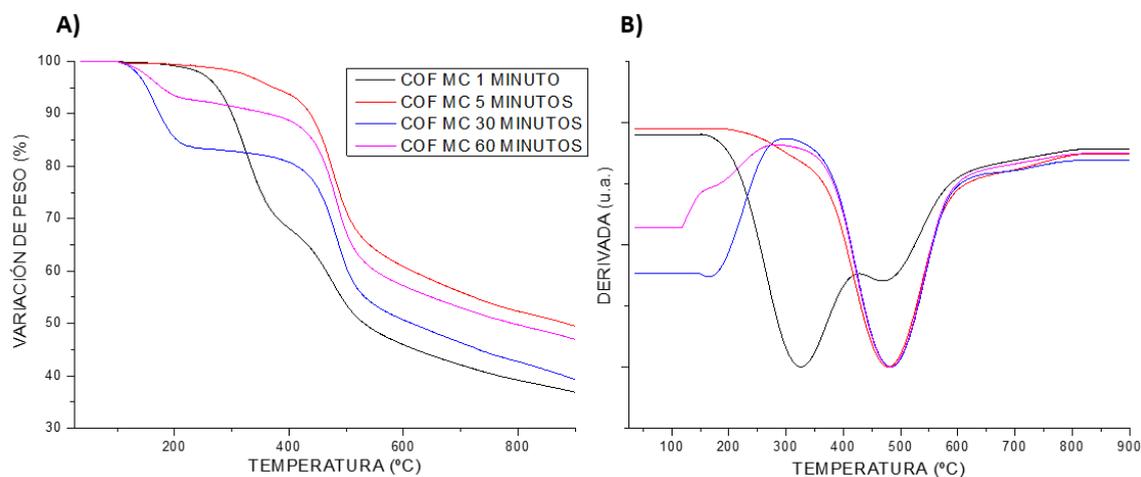
A todas estas muestras se realizaron las mismas caracterizaciones comentadas en el apartado 4.1.1.1, en comparación con la síntesis de 1 min de tiempo de reacción. Cabe mencionar que para la técnica de FTIR, aunque los tiempos de síntesis son diferentes, el material presenta los mismos enlaces característicos, de ahí que no se analizará dicha caracterización.

Con respecto a la difracción de rayos X (véase *figura 14*), se observa una gran diferencia cuando se pasa de un tiempo de reacción de 1 minuto a 5 minutos, desde el punto de vista de que los picos a  $5^{\circ}$  y, sobre todo, a  $8.5^{\circ}$  se vuelven mucho más intensos y pronunciados. Con esto, se podría llegar a la conclusión que a mayor tiempo de reacción, la cristalinidad del material mejora. Sin embargo, comparando los patrones de difracción para los tiempos de reacción de 5, 30 y 60 minutos, no se apreció una diferencia destacable. Por lo tanto, a priori se decidió tomar como tiempo óptimo de reacción 5 minutos, pues presenta una mayor cristalinidad que 1 minuto, al mismo tiempo que se reduce el consumo energético derivado del tiempo empleado en la reacción a 170  $^{\circ}\text{C}$  y 30 o 60 min.



**Figura 14. XRD normalizadas de los diferentes tiempos de reacción para el COF TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis.**

Por otra parte, en la *figura 15* se observa una comparación de las termogravimetrías para cada tiempo de reacción. En la síntesis de 5 minutos se aumenta considerablemente la estabilidad térmica del COF llegando a alcanzar los 475 °C. Desaparece prácticamente el primer pico de pérdida de peso detectado en la muestra de 1 minuto y quedando solo el segundo pico de alta temperatura. Dicha estabilidad térmica no se ve modificada cuando los tiempos de reacción son de 30 y 60 min, no obstante, para estas síntesis sí que se observa un primer intervalo de pérdida de peso cercano a los 200 °C, el cual se debe a la evaporación de restos de uno de los disolventes de lavado ocluido en los poros como puede ser la DMAc, ya que presenta una temperatura de ebullición de 165 °C a presión atmosférica.



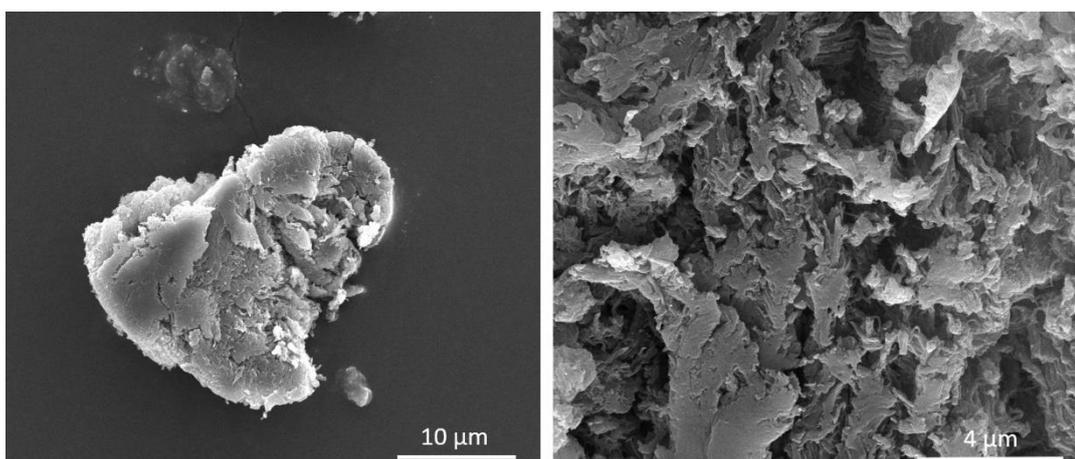
**Figura 15. TGA en atmosfera de nitrógeno del COF TpPa-1 sintetizado a diferentes tiempos por mecano-síntesis en un minuto: a) Variación de peso normalizada. B) Derivada de la variación de peso.**

La última caracterización que se llevó a cabo para este estudio fue la adsorción de nitrógeno de los diferentes materiales (véase los resultados en la *tabla 7*). Se observa que las síntesis de 1 y 5 min de tiempo de reacción presentan los valores más altos de área BET y además son muy similares, lo cual hace indicar que no se ha producido diferencia en sus propiedades texturales. Sin embargo, todos los valores de área BET obtenidos son muy inferiores al valor reportado por la bibliografía para dicho procedimiento (ver última entrada de *tabla 7*).

**Tabla 7. Resultados análisis de adsorción para diferentes tiempos de reacción para el COF TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis.**

MUESTRA	ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g)	VOLUMEN DE POROS (cm <sup>3</sup> /g)
COF MC 1 min	109	0.259
COF MC 5 min	107	0.103
COF MC 30 min	32	0.063
COF MC 60 min	94	0.134
COF MC 1 min Bibliografía [34]	1432	-

Finalmente se estudió la morfología y el tamaño de partícula de las muestras a diferentes tiempos de reacción mediante la técnica SEM. En la *figura 16* se muestran las imágenes correspondientes a la síntesis con 5 min de tiempo de reacción, mientras que las imágenes correspondientes a las síntesis de 30 y 60 min se pueden observar en las *figuras A.8 y A.9*, del *anexo 7.5.1*.



**Figura 16. Imágenes SEM TpPa-1 mecano-síntesis con tiempo de reacción 5 min.**

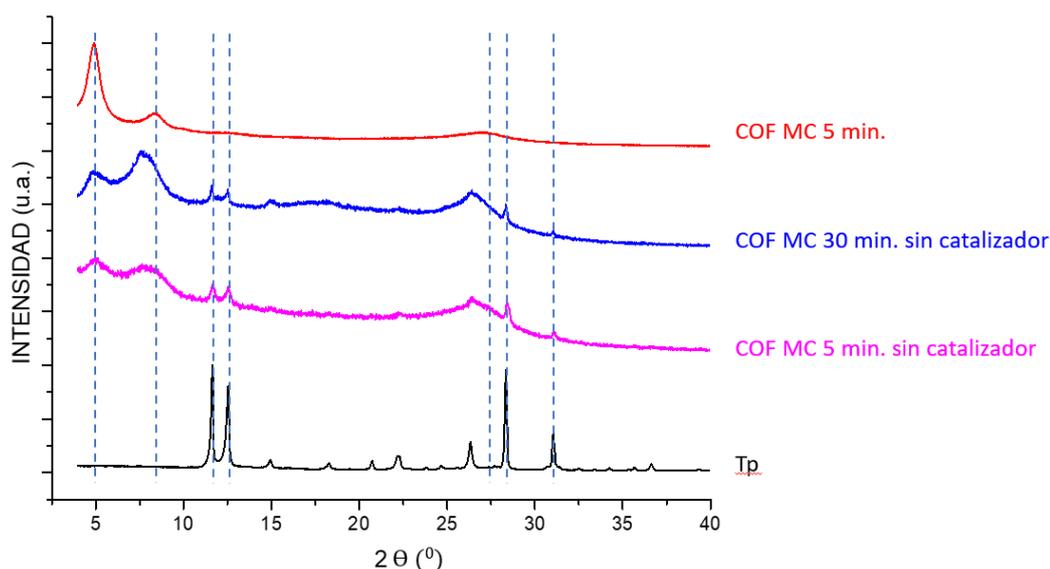
Al igual que en la síntesis de 1 min de reacción, en la de síntesis de 5 min también se observaban aglomerados de 10-15 µm, no obstante, las partículas que formaban dichos aglomerados presentaban un aspecto morfológico más laminar. Por su parte, dichas partículas tenían dimensiones de lámina de 1-2 µm y con unos espesores que, aunque es difícil de medir, rondaban los nanómetros. Comparando con la bibliografía seguida [34], las partículas que mostraban presentaban un aspecto menos laminar, y con un tamaño de partícula de aproximadamente 4 µm, mayor que el obtenido en este trabajo.

#### 4.1.1.3. Estudio influencia del catalizador.

Con el objetivo de determinar la influencia que tiene el catalizador PTSA en el procedimiento de mecano-síntesis para la obtención del COF, se realizaron dos síntesis sin catalizador a dos tiempos de reacción distintos, 5 y 30 min, manteniendo iguales las restantes condiciones de síntesis. Dichos tiempos se eligieron en base a realizar una comparativa con el COF sintetizado con 5 min, y también

con el propósito de proporcionar un mayor tiempo en la estufa que pudiese compensar, en cierta medida, la ausencia del catalizador.

Los resultados que se obtuvieron por XRD se muestran en la *figura 17*. En primer lugar, se advierte que el lavado con los disolventes orgánicos no ha sido suficiente para eliminar el ligando Tp de las muestras sintetizadas sin el catalizador, pues en las difracciones de dichas muestras se observan todavía algunos de los picos más característicos e intensos de dicho reactivo. En segundo lugar, se observa que el primer pico a ángulos más bajos ( $\sim 5^\circ$ ) es mucho menos intenso y pronunciado en las síntesis sin catalizador, lo que podría indicar que el apilamiento entre las capas no haya sido adecuado y por lo tanto las partículas del material no tiendan a ser láminas 2D. Esto también se podría ver reflejado por el aumento de intensidad del tercer pico, el cual se debe a los defectos en el propio apilamiento de las capas del COF. En cualquier caso, la cristalinidad es mucho más baja lo que indicaría una escasa formación de la estructura del COF y la presencia de material amorfo.



**Figura 17. Comparación XRD de síntesis realizadas sin catalizador, síntesis COF para tiempo de reacción de 5 minutos, y ligando Tp.**

En conclusión, el ácido PTSA es necesario puesto que actúa como un organizador molecular, induciendo la reversibilidad en las reacciones de formación de las estructuras orgánicas covalentes, dando como resultado una red mucho más ordenada con mayor cristalinidad al mismo tiempo que tiende a minimizar los defectos de los COF.

#### 4.1.2. Resultados síntesis solvotermal en agua y medio ácido.

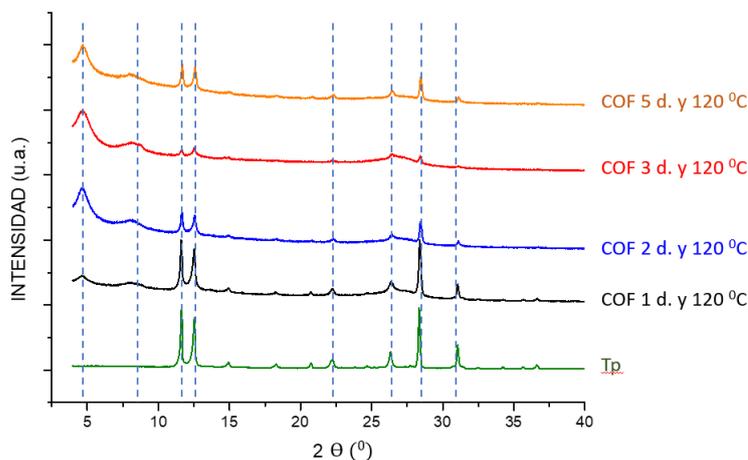
Este método de síntesis se plantea como alternativa pues, según la bibliografía revisada [35], el tamaño de partícula observado de las partículas de COF era relativamente menor al que se conseguía por el procedimiento de mecosíntesis.

##### 4.1.2.1. Estudio tiempo de reacción.

Tal y como se comentó en el *apartado 3.1.2*, el tiempo de reacción inicial que se probó fue de 1 día en la estufa a  $120^\circ\text{C}$ , manteniendo las mismas relaciones molares de los ligandos precursores reportados por la bibliografía (0.75 mmol de Tp + 1.125 mmol de Tp [35]). Sin embargo, tras analizar la difracción XRD (véase *figura 18*), se advirtió que, aunque aparecían los picos característicos del

COF, no se conseguía eliminar completamente los picos del ligando Tp, lo cual es un gran inconveniente pues no se llega a tener el material completamente libre de impurezas.

Por tanto, se decidió plantear tiempos de reacción de 2, 3 y 5 días (manteniendo las relaciones molares reportadas por la bibliografía), con la idea de que un tiempo más prolongado en la estufa pudiera llegar a reducir o incluso eliminar los picos que se observan del ligando Tp para la muestra de 1 día. La *figura 18* muestra la comparación de las difracciones de rayos X de todos los tiempos de reacción que se probaron.

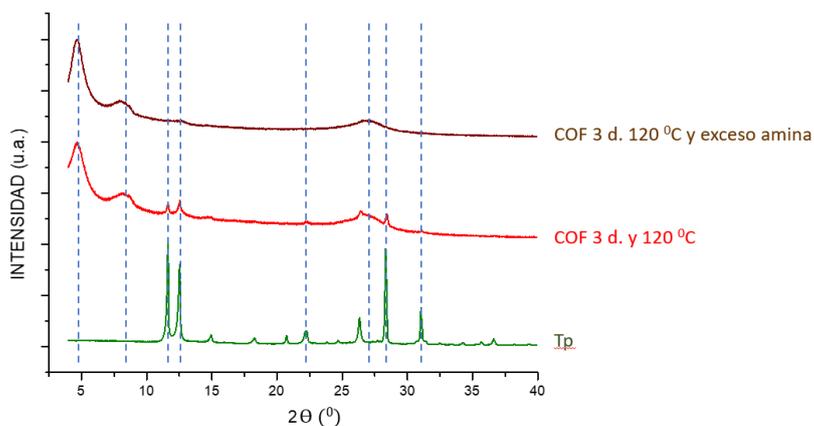


**Figura 18. Comparación XRD del COF sintetizado por el método solvotermal en agua y medio ácido con tiempos de reacción de 1, 2, 3 y 5 días, y del ligando precursor Tp.**

Los resultados XRD muestran una menor intensidad de picos del ligando Tp para un tiempo de reacción de 3 días, lo cual se puede atribuir a una mayor conversión de dicho ligando. Por lo tanto, para el procedimiento solvotermal en agua y medio ácido se decidió tomar como tiempo óptimo de reacción 3 días.

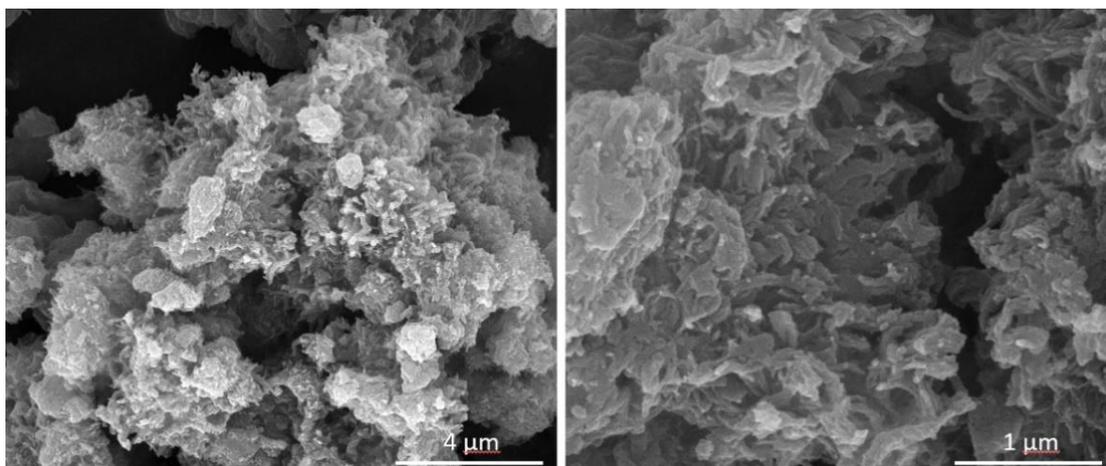
#### 4.1.2.2. Estudio exceso de amina.

Ahora bien, con el objetivo de comprobar que el exceso de amina planteado en el apartado 3.1.2 fue suficiente para favorecer la máxima conversión del Tp y así facilitar su eliminación, se analizó una muestra por XRD (véase *figura 19*) con el tiempo de reacción de 3 días. Se aprecian los 3 picos característicos del COF TpPa-1, así como también se puede comprobar la eliminación del Tp no reaccionante.



**Figura 19. Comparación XRD del COF sintetizado por el método hidrottermal en agua y medio ácido con tiempo de reacción de 3 días y exceso de amina.**

La última caracterización que se llevó a cabo para este procedimiento fue la visualización de la morfología del COF sintetizado con exceso de amina por microscopio SEM (véase *figura 20*). Se observa que las partículas para este procedimiento muestran un ligero cambio en la morfología. Siguen siendo laminares, no obstante, se encuentra que, en algunas partículas, su anchura se ha reducido hasta tal punto que presentan un aspecto laminar en forma de “churros”, similar a lo reportado en la bibliografía [35]. Además, es preciso destacar que estas partículas tienden a aglomerarse adoptando un aspecto en forma de flor, y que dichos aglomerados estaban formados por partículas cuyo tamaño resultaba ligeramente menor ( $< 1 \mu\text{m}$ ) en comparación con los resultados morfológicos obtenidos en la mecano-síntesis.



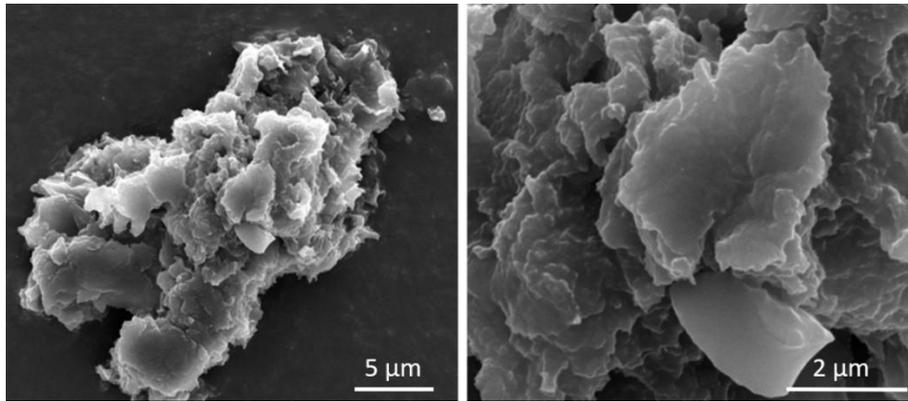
**Figura 20. Imágenes SEM síntesis solvotermal en agua y medio ácido del TpPa-1 con exceso de amina durante tres días.**

#### 4.2. Propuesta de mejora en la síntesis del COF TpPa-1 para su incorporación a membranas híbridas.

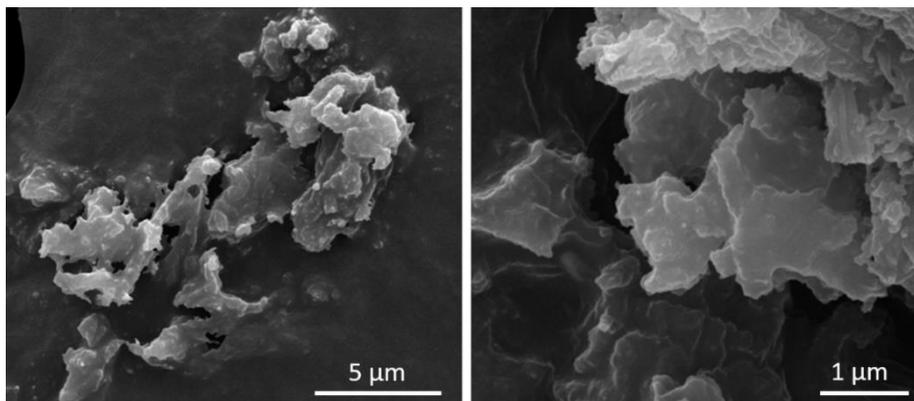
Tal y cómo se ha podido ver por las imágenes SEM en los estudios anteriores, las partículas obtenidas por los dos procedimientos se caracterizan por tender a aglomerarse, lo cual dificulta su aplicación en membranas. Por ello, en este apartado se plantean propuestas de mejora en la síntesis para intentar evitar dicha aglomeración.

##### 4.2.1. Desagregación por molienda y dispersión en disolvente. Resultados procedimiento de mecano-síntesis.

En las *figuras 21* y *22* se muestran imágenes SEM de los COF sintetizados por mecano-síntesis con tiempos de reacción de 1 y 5 min, respectivamente, tras haber aplicado el método de los CON, explicado en el *apartado 3.2.1*. En ambas síntesis se observó una menor distribución de aglomerados. No obstante, la síntesis de 5 minutos de reacción mostró aglomeraciones de menor tamaño, aproximadamente de  $5 \mu\text{m}$ , formados por apilamientos de láminas, llegando incluso a presentar tamaños de  $1 \mu\text{m}$  o menores.



**Figura 21. Imágenes SEM después de aplicar el método de deslaminación para el TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis con tiempo de reacción de 1 min.**



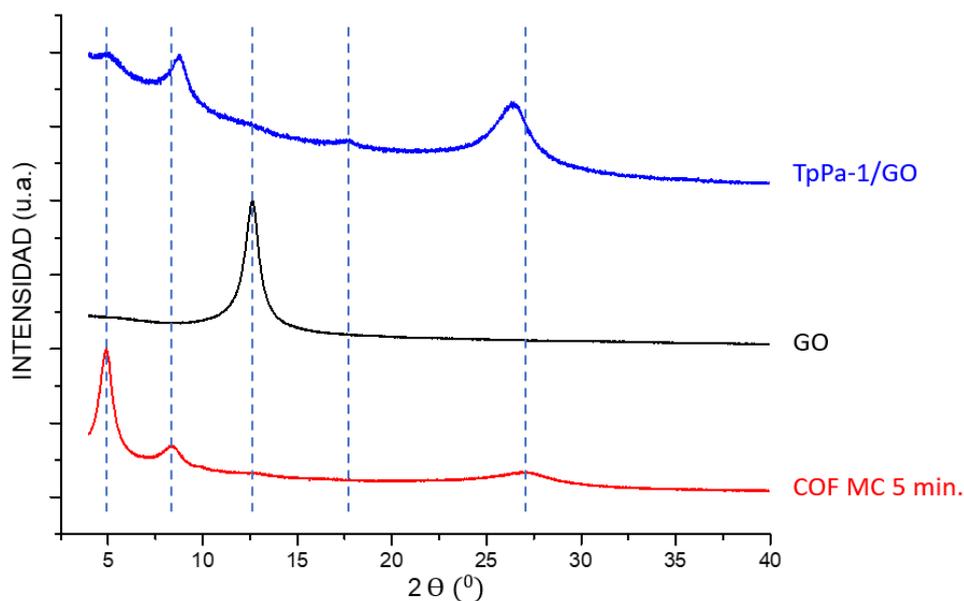
**Figura 22. Imágenes SEM después de aplicar el método de deslaminación para el TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis con tiempo de reacción de 5 min.**

Teniendo en cuenta estos resultados morfológicos y el ligero aumento de cristalinidad visto por XRD, se seleccionó los 5 minutos de reacción como el tiempo óptimo para el procedimiento de mecano-síntesis del TpPa-1. Además, es preciso mencionar que los resultados obtenidos tras aplicar el procedimiento de deslaminación tanto de las síntesis a 30 y 60 minutos de reacción por mecano-síntesis, como la síntesis en agua, se encuentran recogidos en las *figuras A.11 y A.12 del anexo 7.5.3*.

#### 4.2.2. Combinación con materiales en la propia síntesis. Resultados procedimiento de mecano-síntesis.

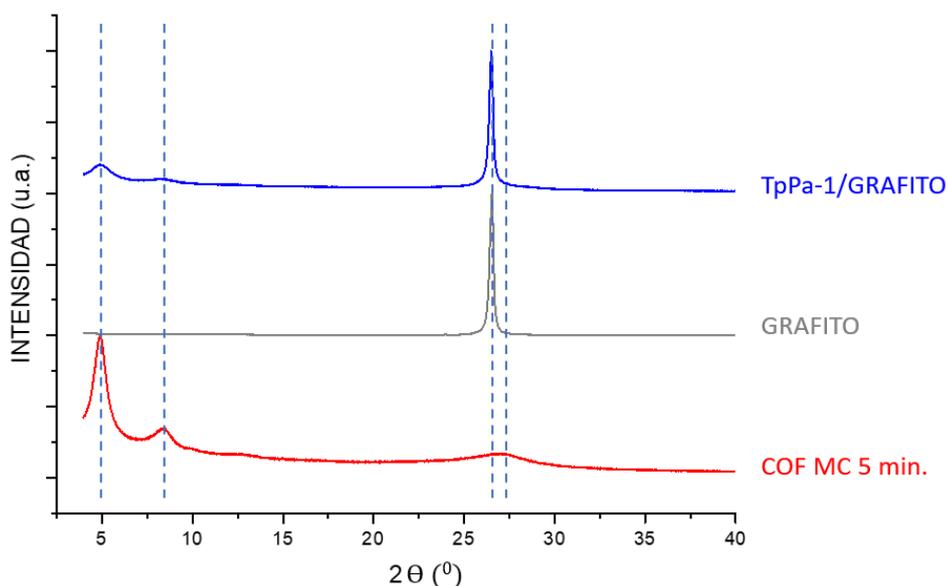
En la *figura 23* se muestra el XRD de la muestra TpPa-1/GO. En principio, se advierte la ausencia del pico característico del GO en el material híbrido, no obstante, se podría llegar a pensar en un hipotético, pero posible, hinchamiento del mismo material. Esto tendría su explicación en que se aprecia un aumento de intensidad del segundo pico del COF, lo cual podría ser debido a que el pico del GO sufriera un desplazamiento hacia ángulos más bajos hasta tal punto de que se llegase a solapar con el pico del COF. Posiblemente un mayor tiempo de reacción (mayor tiempo de contacto entre los materiales) podría proporcionar un desplazamiento todavía mayor hacia ángulos más bajos, lo cuál sería una señal inequívoca del ensanchamiento del GO [41].

Por otra parte, se observa una disminución drástica del primer pico a  $\sim 5^\circ$ , y un aumento relativo respecto a este de la intensidad del tercer pico a  $\sim 27^\circ$ , lo cual podría indicar la deslaminación del COF al disminuir el pico del plano 100 relacionado con el apilamiento de las láminas [39].



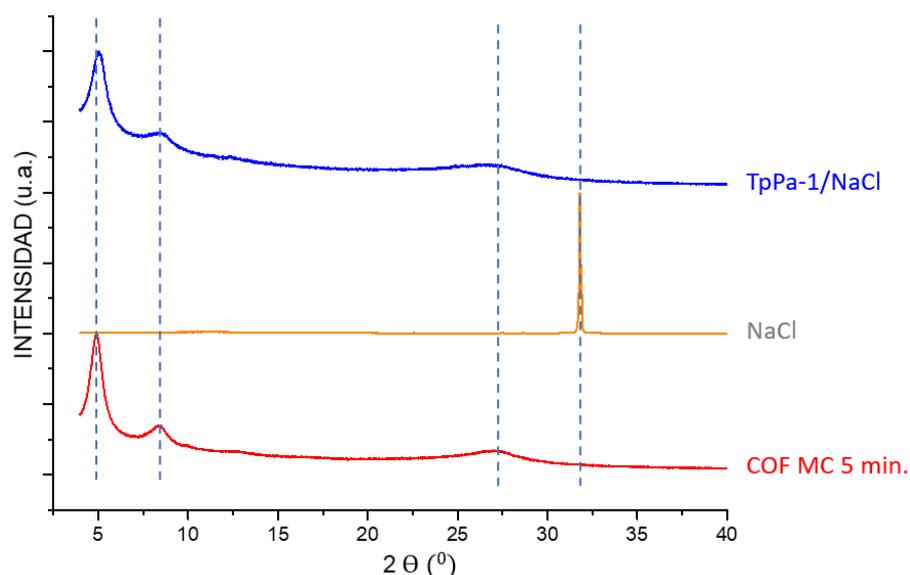
**Figura 23. Comparación XRD del TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis con tiempo de reacción 5 minutos, GO, y la combinación TpPa-1/GO en la propia mecano-síntesis.**

En la *figura 24* se muestra la difracción de rayos X de la muestra TpPa-1/grafito. Al igual que en el caso de la mezcla con GO, se advierte una disminución de intensidad del primer pico  $\sim 5^\circ$ . El tercer pico del COF apenas es perceptible ya que está cerca del pico del grafito que es de mucha mayor intensidad. Además, se observa también una disminución drástica del segundo pico característico del COF lo que, unido a la disminución del primer pico, puede llegar a indicar una menor cristalinidad del material híbrido. Esto último tiene su explicación en que, en la mezcla de dos materiales, el más cristalino (grafito) predomina sobre el menos cristalino (TpPa-1) [42].



**Figura 24. Comparación XRD del TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis con tiempo de reacción 5 minutos, Grafito, y la combinación TpPa-1/Grafito en la propia mecano-síntesis.**

En la *figura 25* se muestra la difracción de rayos X de la muestra TpPa-1/NaCl, la cual no presenta el pico característico de la propia sal. Esto era de esperar, pues al ser soluble en agua, el primer lavado con la misma sería suficiente para su eliminación.



**Figura 25. Comparación XRD del TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis con tiempo de reacción 5 minutos, NaCl, y la combinación TpPa-1/NaCl en la propia mecosíntesis.**

Ahora bien, dado que con la técnica XRD sólo es posible sacar una conclusión consistente en cuanto a las ventajas que pueda ofrecer la adición de los materiales laminares en la propia síntesis, y no es otra que la deslaminación del COF en su combinación con GO, es preciso llevar a cabo un análisis de adsorción de nitrógeno para obtener información de las propiedades texturales y un análisis por SEM (véase *anexo 7.5.5*) para visualizar la morfología de dichas combinaciones.

Los resultados de fisisorción (véase *tabla 8*) muestran que la combinación que menor superficie específica proporciona es el TpPa-1/GO, incluso menor que el TpPa-1 sin combinar, lo cual era de esperar pues se trata de un material apenas poroso. Este descenso del área BET es tan drástico debido a que la proporción de COF es del 50% en peso con respecto al TpPa-1. Por otra parte, las muestras combinadas con grafito y, sobre todo, con NaCl aumentaron el área BET un 148 y 328%, respectivamente.

**Tabla 8. Resultados análisis de adsorción de las muestras combinadas con materiales laminares y el COF.**

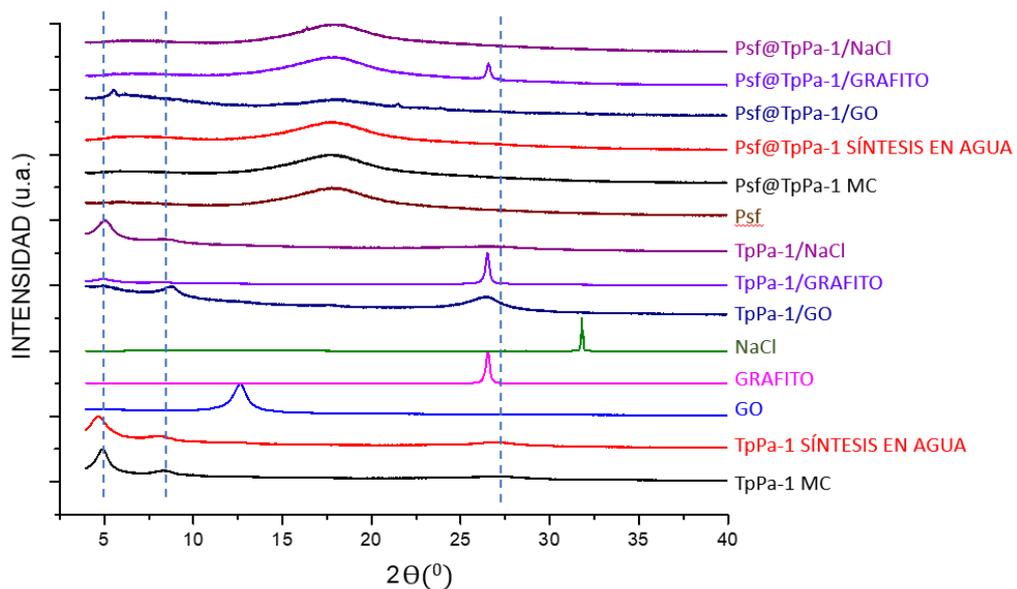
MUESTRA	ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g)	VOLUMEN DE PORO (cm <sup>3</sup> /g)
TpPa-1/GO	21	0.063
TpPa-1/Grafito	266	0.191
TpPa-1/NaCl	459	0.358
TpPa-1 MC 5 MINUTOS	107	0.103
GO	25 [42]	-
GRAFITO	40 [42]	-

### 4.3. Resultados de membranas híbridas CON TpPa-1.

En los apartados siguientes se muestra la caracterización de los diferentes tipos de membranas siguiendo los procedimientos experimentales descritos en el *apartado* 3.3.

#### 4.3.1. Resultados XRD.

En los XRD de las membranas (véase *figura 26*) no se llegaron a observar los picos característicos de los COF. Esto podría deberse a la baja cristalinidad en proporción con el polímero de estos materiales (por lo que la carga de relleno introducida no fue suficiente), o a que durante el procedimiento de preparación de las membranas se lograra dispersar y deslaminar completamente el material, de forma que se complique la visualización de dichos picos por XRD. Esta última hipótesis podría cobrar fuerza ya que en los XRD de la muestra TpPa-1/Grafito se observa claramente el pico del grafito, así como en la muestra TpPa-1/GO se observan picos que podrían relacionarse con el GO en distintos grados de separación de sus capas. Se debe indicar que en todos los XRD de las membranas se observa un pico muy ancho en torno  $2\theta=17-18^\circ$  característico de la Psf.

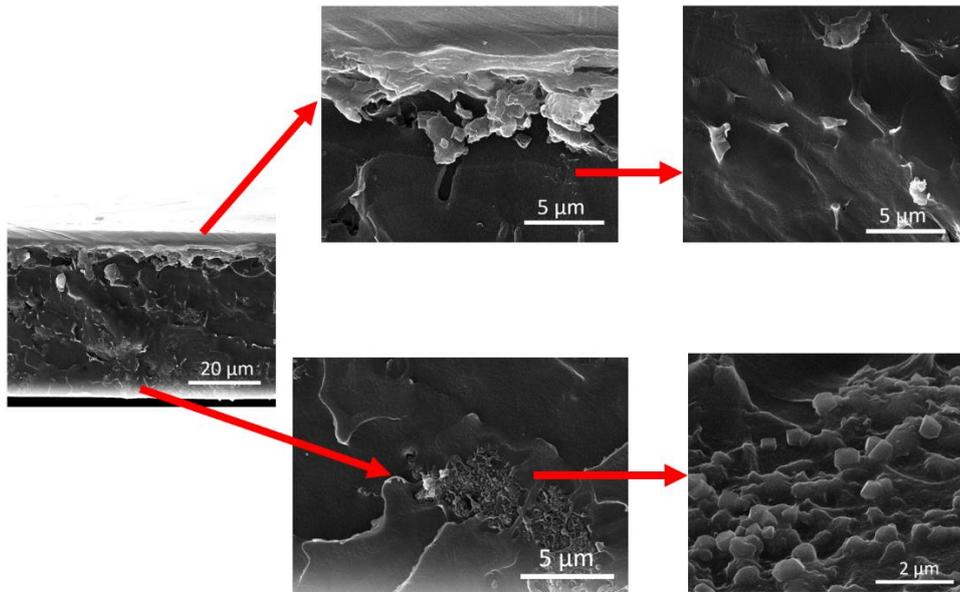


**Figura 26. Comparación XRD de las membranas preparadas y de los materiales utilizados como relleno de las mismas.**

#### 4.3.2. Resultados SEM.

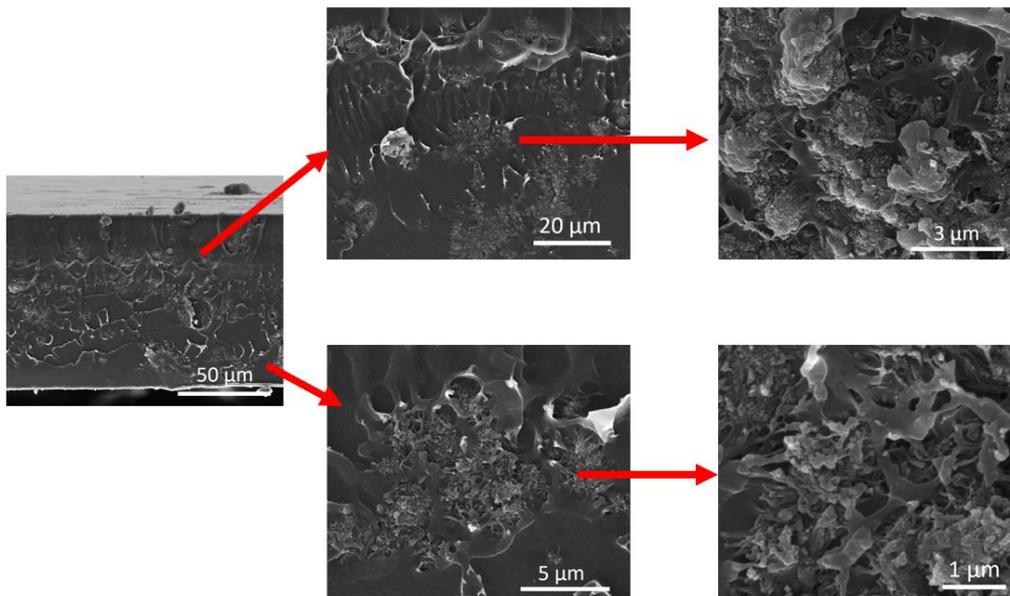
En la *figura 27* se muestran imágenes SEM de la sección transversal de la membrana preparada con TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis. Dicha sección presenta dos zonas bien diferenciadas. En la zona superior se advierten abundantes partículas de morfología laminar, mientras que en la zona inferior se observan partículas de menor tamaño y más agrupadas con una morfología más redondeada. Esto podría deberse a la diferencia de densidades de los dos tipos de morfología de partícula.

Por otra parte, se podría llegar a pensar, según las escalas, que el espesor de esta membrana estaría en torno a 50-60  $\mu\text{m}$ , sin embargo, esto no concuerda con los espesores medidos con el micrómetro digital. Esto es debido a que, durante la sesión de SEM, la membrana se encontraba doblada, proporcionando una imagen del espesor lejana de la realidad.



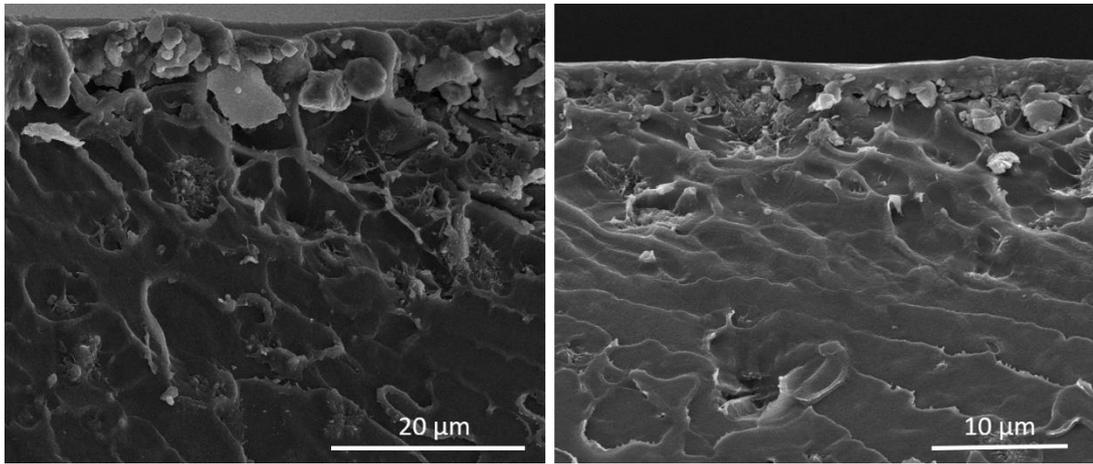
**Figura 27. Imágenes SEM de la sección transversal de la membrana de TpPa-1@Psf, sintetizado por mecano-síntesis.**

En la *figura 28* se muestran imágenes SEM de la sección transversal de la membrana preparada con TpPa-1 sintetizado mediante el procedimiento solvotermal en agua y medio ácido. En este caso se observa una distribución más uniforme del material de relleno a lo largo de toda la sección, lo cual podría ser indicativo de una mejor compatibilidad entre polímero y COF. En este caso, la membrana se encontraba en una disposición correcta, de ahí que el espesor medido por SEM (en torno a 90 μm) sea muy similar al medido con el micrómetro digital.



**Figura 28. Imágenes SEM de la sección transversal de la membrana de TpPa-1@Psf, sintetizado por síntesis solvotermal en agua y medio ácido.**

En el caso de la membrana preparada con TpPa-1/NaCl (véase *figura 29*), se observa que las partículas del material de relleno predominantemente se aglomeran en la zona superior de la sección transversal. Esta muestra, que es la que mayor área BET ha dado presenta preferencialmente partículas en forma laminar.

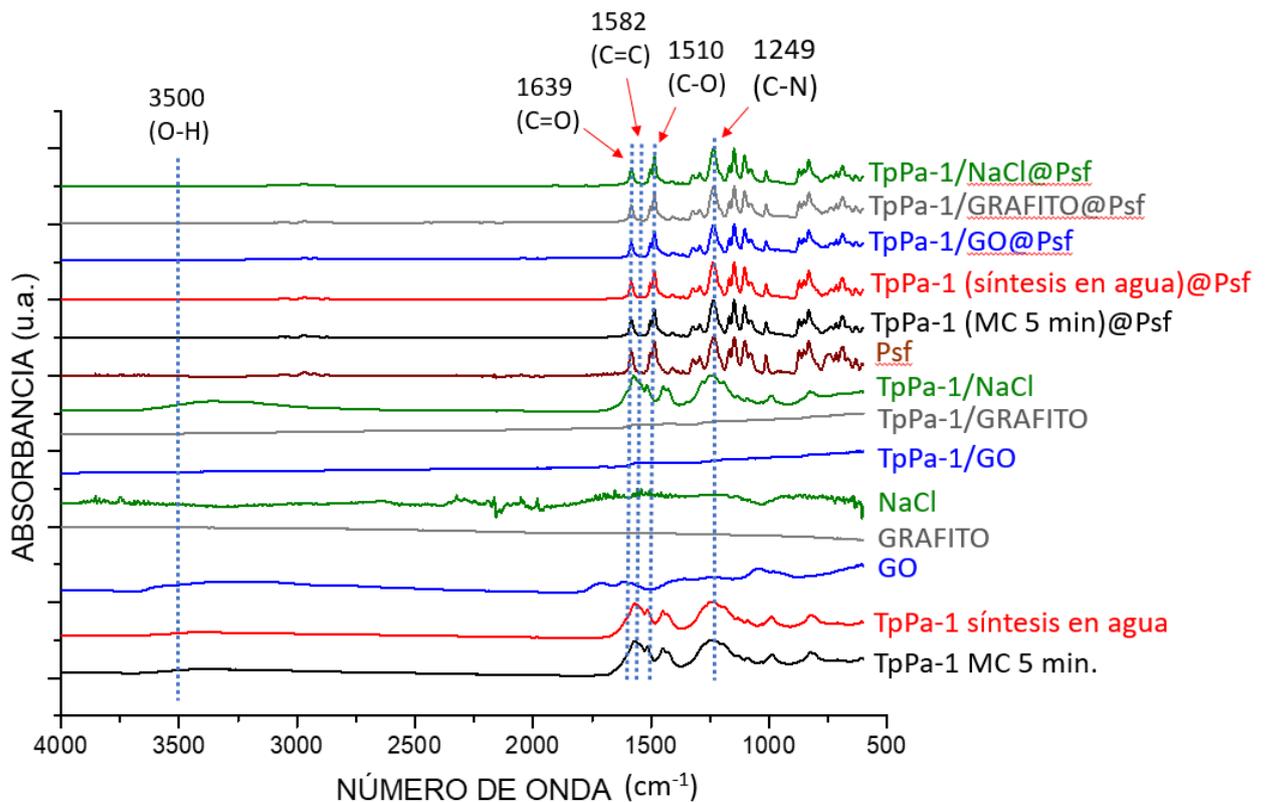


**Figura 29. Imágenes SEM de la sección transversal de la membrana de TpPa-1/NaCl@Psf.**

#### 4.3.3. Resultados FTIR.

La *figura 30* muestra los espectros FTIR de todos los materiales sintetizados para la preparación de las membranas, así como también de las propias membranas preparadas. Es preciso destacar los espectros de la polisulfona, que muestra un pico ancho aproximadamente a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , así como las bandas características de los enlaces C=O y C-O, aproximadamente a  $1600$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

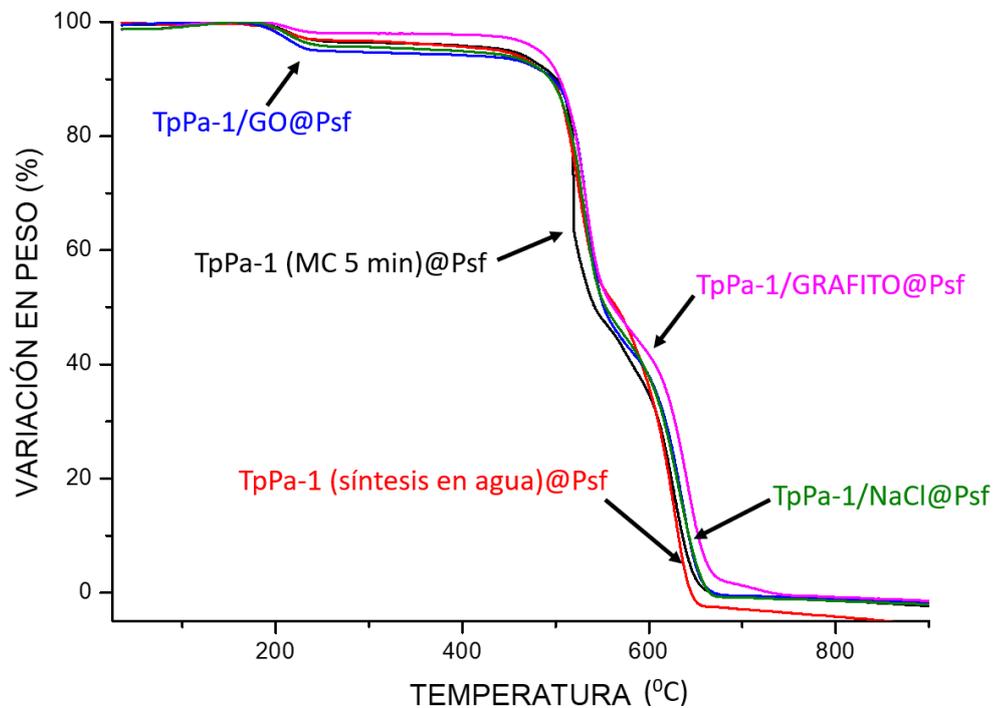
En el caso de los espectros de las membranas, sólo se observan los picos de Psf debido, probablemente, a la poca carga de material orgánico y a su pobre cristalinidad.



**Figura 30. Espectros FTIR de los materiales sintetizados y membranas preparadas.**

#### 4.4.4. Resultados TGA.

La *figura 31* muestra los análisis termogravimétricos realizados a las 5 membranas híbridas. Se aprecia un descenso del peso aproximadamente a 200 °C, que puede ser debido a la evaporación de algún resto de disolvente que no se haya podido eliminar previamente. Finalmente, a partir de los 560 °C comienza la degradación total de la membrana. Nuevamente, debido a la baja carga de relleno, todos las TGA siguen prácticamente una trayectoria similar de pérdida de peso.



**Figura 31.** TGA de las membranas híbridas preparadas.

## 5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.

En este proyecto se ha sintetizado el COF TpPa-1 mediante dos procedimientos de síntesis que, en comparación con otros métodos tradicionales, son más respetuosos con el medio ambiente, además aquellas síntesis cuyas características y propiedades fueran más idóneas se han incorporado en membranas de matriz mixta.

Tras los diferentes estudios y caracterizaciones, se pueden extraer las siguientes conclusiones de este TFG:

- Con respecto al procedimiento de mecosíntesis, el uso de catalizador y los lavados con disolventes fueron sumamente importantes a la hora de obtener el material y un área BET razonable, así como prolongar el tiempo de reacción hasta los 5 minutos proporcionó una mayor cristalinidad del COF y partículas más laminares.
- En el caso de la síntesis solvotermal en agua y medio ácido, añadir la amina Pa-1 con un exceso del 50% con respecto al estequiométrico fue satisfactorio a la hora de obtener el COF libre de impurezas.
- Aunque el modo de síntesis solvotermal en agua y medio ácido proporcionó tamaños de partículas relativamente menores que la mecosíntesis, ninguno de estos dos procedimientos utilizados confirió, inicialmente, resultados satisfactorios a la hora de una posible aplicación en MMM.
- Utilizando un procedimiento de desagregación por molienda y dispersión en disolvente (lo que en la bibliografía se ha denominado CON) se observó materia particulada mucho menos agregada, así como tamaños de partículas en torno a 1-2  $\mu\text{m}$ , lo cual permitía una correcta incorporación a membranas.
- la combinación con otros materiales mostró ventajas sustanciales para la desagregación del COF respecto al procedimiento de CON, obteniendo partículas de menor tamaño. En la combinación con GO se observó que el COF había sufrido cierta deslaminación, así como indicios de un posible hinchamiento del propio GO. Por otra parte, las mezclas con grafito y NaCl proporcionaron una mejora en sus propiedades texturales, aumentando notablemente el área BET.
- Mediante las diferentes técnicas de caracterización (XRD, TGA, FTIR, SEM) se pudo comprobar la correcta incrustación del material orgánico en la matriz polimérica.

Este trabajo abre un amplio abanico de posibilidades para el desarrollo de síntesis de COF con menor impacto ambiental, así como su uso en el progreso de membranas que sean potencialmente aplicables en proceso de separación. En concreto, teniendo en cuenta las conclusiones obtenidas, las futuras líneas de trabajo que se podrían desarrollar serían las que se mencionan a continuación:

- Realizar medidas de permeabilidad de gases ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , etc.) para obtener resultados de separación de gases con las membranas preparadas.
- Utilizar las condiciones de reacción óptimas encontradas en este trabajo para sintetizar otros COF basados en aminas, como la *2,5-dimetil-p-fenilenediamina* (Pa-2) y *4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-tril)trianilina* (Tta), que presentan un menor tamaño de poro. Esto resultaría una gran ventaja a la hora de aplicarlos en membranas de separación de gases, puesto que se favorece el tamizado molecular.

- En el caso de la síntesis solvotermal, una vez aplicado el exceso de amina, plantear una reducción del consumo energético mediante una disminución del tiempo de reacción, además de optimizar la activación del material.
- En mecano-síntesis, manteniendo los 5 min de reacción realizar experimentos a una temperatura inferior a 170 °C.
- Realizar diferentes experimentos variando los parámetros de preparación de membranas, hasta encontrar la carga óptima de COF en las MMM, que proporcione los mejores resultados en la separación de gases.

## 6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] **Lloyd M. Robeson**. *The upper bound revisited*. 2008, J. Membr. Sci., Vol. 320, págs. 390-400.
- [2] **Sara Sorribas, Patricia Gorgojo, Carlos Téllez, Joaquín Corona, Andrew G. Livingston**. *High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal-Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration*. 2013, J. Am. Chem. Soc., Vol. 135, págs. 15201-15208
- [3] **Beatriz Zornoza, Beatriz Seoane, Dr. Juan M. Zamaro, Dr. Carlos Téllez, Prof. Dr. Joaquín Coronas**. *Combination of MOFs and Zeolites for Mixed-Matrix Membranes*. 2011, ChemPhysChem, Vol. 12, págs. 2781-2785.
- [4] **Sonia Castarlenas, Carlos Téllez, Joaquín Coronas**. *Gas separation with mixed matrix membranes obtained from MOF UiO-66-graphite oxide hybrids*. 2017, J. Membr. Sci., Vol. 526, págs. 205-211.
- [5] **Beatriz Zornoza, Alberto Martinez-Joaristi, Pablo Serra-Crespo, Carlos Téllez, Joaquín Coronas, Jorge Gascón, Freek Kapteijn**. *Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> at elevated pressures*. 2011, Chem. Commun., Vol. 47, págs. 9522-9524.
- [6] **Song Lin, Christian S. Diercks, Yue-Biao Zhang, Nikolay Kornienko, Eva M. Nichols, Yingbo Zhao, Aubrey R. Paris, Dohyung Kim, Peidong Yang, Omar M. Yaghi, Christopher J. Chang**. *Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO<sub>2</sub> reduction in water*. 2015, Science, Vol. 349, págs. 1208-1213.
- [7] **Hiroyasu Furukawa, Omar M. Yaghi**. *Storage of Hydrogen, Methane and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications*. 2009, J. Am. Chem. Soc., Vol. 131, págs. 8875-8883.
- [8] **Adrien P. Côte, Hani M. El-kaderi, Hiroyasu Furukawa, Joseph R. Hunt, Omar M. Yaghi**. *Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2D covalent organic frameworks*. 2007, J. Am. Chem. Soc., Vol. 129, págs. 12914-12915.
- [9] **Ke Duan, Jing Wang, Yatao Zhang, Jindun Lui**. *Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation*. 2019, J. Membr. Sci., Vol. 572, págs. 588-595.
- [10] **S. A. S. C. Samarasinghe, Chong Yang Chuah, Wen Li, G. S. M. D. P. Sethunga, Rong Wang, Tae-Hyun Bae**. *Incorporation of CO<sup>III</sup> acetylacetonate and SNW-1 nanoparticles to tailor O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance of mixed matrix membrane*. 2019, J. Membr. Sci., Vol. 223, págs. 133-141.
- [11] **Xingyu Wu, Zhizhang Tian, Shaofei Wang, Dongdong Peng, Leixin Yang, Yingzhen Wu, Qingping Xin, Hong Wu, Zhongyi Jiang**. *Mixed matrix membranes comprising polymers of intrinsic microporosity and covalent organic frameworks for gas separation*. 2017, J. Membr. Sci., Vol. 528, págs. 273-283.
- [12] **Youdong Cheng, Yunpan Ying, Linzhi Zhai, Guoliang Liu, Jinqiao Dong, Yuxiang Wang, Mark Prasath Christopher, Sichang Long, Yaxin Wang, Dan Zhao**. *Mixed matrix membranes containing MOF@COF hybrid fillers for efficient CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation*. 2019, J. Membr. Sci., Vol. 573, págs. 97-106.

- [13] **Yucheng Tang, Shou Feng, Lili Fan, Jia Pang, Weidong Fan, Guodong Kong, Zixi Kang, Daofeng Sun.** *Covalent organic frameworks combined with graphene oxide to fabricate membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation.* 2019, *J. Membr. Sci.*, Vol. 223, págs. 10-16.
- [14] **Zixi Kang, Yongwu Peng, Yuhong Qian, Daqiang Yuan, Matthew A. Addicoat, Thomas Heine, Zhingang Hu, Lincoln Tee, Zhengang Guo, Dan Zhao.** *Mixed matrix membranes (MMMs) comprising exfoliated 2D covalent organic frameworks (COFs) for efficient CO<sub>2</sub> separation.* 2016, *Chem. Mater.*, Vol. 28, págs. 1277-1285.
- [15] **Can Li, Shuxuan Li, Long Tian, Jinmiao Zhang, Baowei Su, Michael Z. Hu.** *Covalent organic frameworks (COFs)-incorporated thin film nanocomposite (TFN) membranes for high-flux organic solvent nanofiltration (OSN).* 2019, *J. Membr. Sci.*, Vol. 572, págs. 520-531.
- [16] **Shufeng Li, Pei Li, Di Cai, Houchao Shan, Jing Zhao, Ze Wang, Peiyong Qin, Tianwei Tan.** *Boosting pervaporation performance by promoting organic permeability and simultaneously inhibiting water transport via bleeding PDMS with COF-300.* 2019, *J. Membr. Sci.*, Vol. 579, págs. 141-150.
- [17] **Guorong Wu, Xiaoyu Lu, Yongliang Li, Zhiqian Jia, Xinzhong Cao, Baoyi Wang, Peng Zhang.** *Two-dimensional covalent organic frameworks (COF-LZU1) based mixed matrix membranes for pervaporation.* 2020, *J. Membr. Sci.*, Vol. 241, 116406.
- [18] **Hao Yang, Hong Wu, Fusheng Pan, Zhen Li, He Ding, Guanhua Liu, Zhongyi Jiang, Peng Zhang, Xingzhong Cao, Baoyi Wang.** *Highly water-permeable and stable hybrid membrane with asymmetric covalent organic framework distribution.* 2016, *J. Membr. Sci.*, Vol. 520, págs. 583-595.
- [19] **Rui Wang, Mingjie Wei, Yong Wang.** *Secondary growth of covalent organic frameworks (COFs) on porous substrates for fast desalination.* 2020, *J. Membr. Sci.*, Vol. 604, 118090.
- [20] **Yi-Yi Su, Xi Yan Chen, Xiao-Jing Guo, Xing-Fan Chen, Wan-Zhong Lang.** *Facile fabrication of COF-LZU1/PES composite membrane via interfacial polymerization on microfiltration substrate for dye/salt separation.* 2021, *J. Membr. Sci.*, Vol 618, 118706.
- [21] **Ting Wang, Hongyu Wu, Song Zhao, Wen Zhang, Muhammad Tahir, Zhi Wang, Jixiao Wang.** *Interfacial polymerized and pore-variable covalent organic frameworks composite membrane for dye separation.* 2020, *J. Membr. Sci.*, Vol. 384, 123347.
- [22] **Rui Wang, Xiansong Shi, Zhe Zhang, Ankang Xiao, Shi-Peng Sun, Zhaoliang Cui, Yong Wang.** *Unidirectional diffusion synthesis of covalent organic frameworks (COFs) on polymeric substrates for dye separation.* 2019, *J. Membr. Sci.*, Vol. 586, págs. 274-280.
- [23] **Xiaoxiao Xia, Zhilu Liu, Song Li.** *Adsorption characteristics and cooling/heating performance of COF-5.* 2020, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 176, 115442.
- [24] **Adrien P. Côte, Annabelle I. Benin, Nathan W. Ockwig, Michael O’Keeffe, Adam J. Matzger, Omar M. Yaghi.** *Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks.* 2005, *Science*, Vol. 310, págs. 1166-1170.
- [25] **Xiao Feng, Xuesong Ding, Donglin Jiang.** *Covalent organic frameworks.* 2012, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 41, págs. 6010-6022.

- [26] **Seung-Tae Yang, Jun Kim, Hye-Young Cho, Sangho Kim, Wha-Seung Ahn.** *Facile synthesis of covalent organic frameworks COF-1 and COF-5 by sonochemical method.* 2012, RSC Adv., Vol. 2, págs. 10179-10181.
- [27] **Won-Jin Son, Jun Kim, Jaheon Kim, Wha-Seung Ahn.** *Sonochemical synthesis of MOF-5.* 2008, Chem. Commun., págs. 6336-6338.
- [28] **Mirjam Dogru, Andreas Sonnauer, Silvia Zimdars, Markus Döblinger, Paul Knochel, Thomas Bein.** *Facile synthesis of a mesoporous benzothiadiazole-COF based on a transesterification process.* 2013, CrystEngComm, Vol. 15, págs. 1500-1502.
- [29] **Neil L. Campbell, Rob Clowes, Lyndsey K. Ritchie, Andrew I. Cooper.** *Rapid Microwave Synthesis and Purification of Porous Covalent Organic Frameworks.* 2009, Chem. Mater., Vol. 21, págs. 204-206.
- [30] **Rui Zhao, Hong Wu, Leixin Yang, Yanxiong Ren, Yutao Liu, Zihan Qu, Yingzhen Wu, Li Cao, Zan Chen, Zhongyi Jiang.** *Modification of covalent organic frameworks with dual functions ionic liquids for membrane-based biogas upgrading.* 2020, J. Membr. Sci., Vol. 600, 117841.
- [31] **Sharath Kandambeth, Arijit Mallick, Binit Lukose, Manoj V. Mane, Thomas Heine, Rahul Banerjee.** *Construction of Crystalline 2D Covalent Organic Frameworks with Remarkable Chemical (Acid/Base) Stability via a Combined Reversible and Irreversible Route.* 2012, J. Am. Chem. Soc., Vol. 134, págs. 19524-19527.
- [32] **Hani M. El-Kaderi, Joseph R. Hunt, José L. Mendoza-Cortés, Adrien P. Côte, Robert E. Taylor, Michael O'Keeffe, Omar M. Yaghi.** *Designed synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks.* 2007, Science, Vol. 316, págs. 268-272.
- [33] **Gang Li, Kai Zhang, Toshinori Tsuru.** *Two-dimensional Covalent Organic Framework (COF) membranes fabricated via the Assembly of Exfoliated COF Nanosheets.* 2017, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 9, págs. 8433-8436.
- [34] **Suwendu Karak, Sharath Kandambeth, Bishnu P. Biswal, Himadri Sekhar Sasmal, Sushil Kumar, Pradip Pachfule, Rahul Banerjee.** *Constructing Ultraporos Covalent Organic Frameworks in Seconds via an Organic Terracotta process.* 2017, J. Am. Chem. Soc., Vol. 139, págs. 1856-1862.
- [35] **Jayshri Thote, Harshitha Barike Aiyappa, Raya Rahul Kumar, Sharath Kandambeth, Bishnu P. Biswal, Digambar Balaji Shinde, Neha Chaki Roy, Rahul Banerjee.** *Constructing covalent organic frameworks in water via Dynamic covalent bonding.* 2016, IUCrJ, Vol. 3, págs. 402-407.
- [36] **Stuart L. James, Christopher J. Adams, Carsten Bolm, Dario Braga, Paul Collier, Tomislav Friscic, Fabrizia Grepioni, Kenneth D. M. Harris, Geoff Hyett, William Jones, Anke Krebs, James Mack, Lucia Maini, A. Guy Orpen, Ivan P. Parkin, William C. Shearouse, Jonathan W. Steed, Daniel C. Waddell.** *Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis.* 2012, Chem. Soc. Rev., Vol. 41, págs. 413-447.
- [37] **Christer B. Aakeröy, Abhijeet S. Sinha, Kanishka N. Epa, Christine L. Spartz and John Desper.** *A versatile and green mechanochemical route for aldehyde-oxime conversions.* 2012, Chem. Commun., Vol. 48, págs. 11289-11291.

- [38] **Bishnu P. Biswal, Suman Chandra, Sharath Kandambeth, Binit Lukose, Thomas Heine, Raul Banerjee.** *Mechanochemical Synthesis of Chemically Stable Isoreticular Covalent Organic Frameworks.* 2013, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, págs. 5328-5331.
- [39] **Suman Chandra, Sharath Kandambeth, Bishnu P. Biswal, Binit Lukose, Shrikant M. Kunjir, Minakshi Chaudhary, Ravichandar Babarao, Thomas Heine, Rahul Banerjee.** *Chemically Stable Multilayered Covalent Organic Nanosheets from Covalent Organic Frameworks via Mechanical Delamination.* 2013, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, págs. 17853-17861.
- [40] **Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, James M. Tour.** *Improved Synthesis of Graphene Oxide.* 2010, *ACS Nano*, Vol. 4, págs. 4806-4814.
- [41] *Covalent organic framework-graphene oxide composite: A superior adsorption material for solid phase microextraction of bisphenol A.* **Wei Gao, Jiawen Cheng, Xiaoli Yuan, Yong Tian.** 2021, *Talanta*, Vol. 222, 121501.
- [42]. **Sonia Castarlenas Sobreviela.** *Materiales laminares y porosos para su aplicación al desarrollo sostenible.* 2014. Tesis doctoral Universidad de Zaragoza.
- [43] **Bishnu P. Biswal, Sharath Kandambeth, Suman Chandra, Digambar Balaji Shinde, Saibal Bera, Suvendu Karak, Bikash Garai, Ulhas K. Kharul, Rahul Banerjee.** *Pore Surface engineering in porous, chemically stable covalent organic frameworks for water adsorption.* 2015, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, págs. 23664-23669.

# **ANEXOS**

## 7. ANEXOS.

### 7.1. Estudio de propiedades y modos de síntesis de COF basados en aminas.

En las *tablas A.1 y A.2* se muestran los COF basados en aminas más estudiados en el campo de la investigación agrupados según el procedimiento de síntesis. También se muestran sus propiedades texturales y morfológicas.

**Tabla A.1. COF basados en aminas sintetizados por el método solvotermal convencional.**

COF	TAMAÑO DE PORO (nm)	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	ÁREA BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	MODO DE SÍNTESIS	REFERENCIAS
TpPa-1	1.25	1-2	535	SOLVOTERMAL	[31]
TpPa-2	1.35	1-2	339	SOLVOTERMAL	[31]
TpPa-1	1.8	0.5-1	984	SOLVOTERMAL	[43]
TpPa-2	1.5	3-5	460	SOLVOTERMAL	[43]
TpPa-NO <sub>2</sub>	1.6	1-2	457	SOLVOTERMAL	[43]
TpPa-F <sub>4</sub>	1.7	1-2	529	SOLVOTERMAL	[43]
TpBD	2.4	1-2	341	SOLVOTERMAL	[43]
Tp-azo	2.7	0.5-1	942	SOLVOTERMAL	[43]

**Tabla A.2. COF basados en aminas sintetizados por el método de mecanosíntesis.**

COF	TAMAÑO DE PORO (nm)	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	ÁREA BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	MODO DE SÍNTESIS	REFERENCIAS
TpPa-1	1.48	3-5	1432	MECANOSÍNTESIS	[34]
TpPa-2	1.06	4-6	538	MECANOSÍNTESIS	[34]
TpPa-NO <sub>2</sub>	1.32	2-4	769	MECANOSÍNTESIS	[34]
TpTta	0.86	2-4	825	MECANOSÍNTESIS	[34]
TpBD	2.18	2-3	1400	MECANOSÍNTESIS	[34]
Tp-azo	2.58	4-6	3038	MECANOSÍNTESIS	[34]
TpPa-1	1.8	1-10	61	MECANOSÍNTESIS CON DISOLVENTES	[38]
TpPa-2	1.5	4-8	56	MECANOSÍNTESIS CON DISOLVENTES	[38]
TpBD	2.31	1-2	35	MECANOSÍNTESIS CON DISOLVENTES	[38]

**Tabla A.3. COF basados en aminas sintetizados por el método solvotermal en agua y medio ácido.**

COF	TAMAÑO DE PORO (nm)	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	ÁREA BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	MODO DE SÍNTESIS	REFERENCIAS
TpPa-1	1.4	< 1	633	SOLVOTERMAL EN AGUA Y MEDIO ÁCIDO	[35]
TpPa-2	1.22	< 1	530	SOLVOTERMAL EN AGUA Y MEDIO ÁCIDO	[35]
TpBD	1.61	< 1	601	SOLVOTERMAL EN AGUA Y MEDIO ÁCIDO	[35]
TpBpy	1.43	< 1	1140	SOLVOTERMAL EN AGUA Y MEDIO ÁCIDO	[35]
TpFn	1.53	< 1	354	SOLVOTERMAL EN AGUA Y MEDIO ÁCIDO	[35]

## 7.2. Reactivos.

**Tabla A.4. Reactivos sólidos utilizados.**

COMPUESTOS SÓLIDOS	FABRICANTE	PUREZA (% EN PESO)	USO
1,4-fenilendiamina (1,4-phenylenediamine) (Pa-1)	TCI	98	Mecanosíntesis, Síntesis solvotermal en agua y medio ácido
1,3,5-triformilfloroglucinol (1,3,5-triformylphloroglucinol) (Tp)	ChemExtension	97	Mecanosíntesis, Síntesis solvotermal en agua y medio ácido
Ácido p-toluenosulfónico monohidratado (p-toluenesulfonic acid monohydrate) (PTSA)	Sigma-Aldrich	$\geq 98.5$	Mecanosíntesis

**Tabla A.5. Disolventes utilizados.**

DISOLVENTES	FABRICANTE	PUREZA (%)	USO
Ácido acético glacial	Carlo Ebra	99.5	Síntesis solvotermal en agua y medio ácido
N,N-Dimetilacetamida (N,N-Dimethylacetamide) (DMAc)	Sigma-Aldrich	≥ 99	Lavado mecanosíntesis. Lavado síntesis solvotermal en agua y medio ácido
Acetona	Sigma-Aldrich	≥ 99.5	Lavado mecanosíntesis
Etanol	Sigma-Aldrich	≥ 99.5	Lavado síntesis solvotermal en agua y medio ácido
Metanol Anhidro	Sigma-Aldrich	≥ 99.8	Procedimiento CONS

### 7.3. Técnicas instrumentales.

#### 7.3.1. Difracción de Rayos X (XRD).

La difracción de rayos X es la técnica básica para determinar la cristalinidad de los materiales orgánicos sintetizados, así como también para confirmar la presencia de dichos materiales en las MMMs. Esta técnica es no destructiva, lo que permite la recuperación del material analizado sin sufrir ningún tipo de deterioro.

Cuando el haz de rayos X incide contra un cristal, los electrones que se encuentran en su trayectoria vibran con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente y actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de ondas de rayos X con la misma longitud de onda y frecuencia. Este haz se hace incidir con diferentes ángulos  $2\theta$ . Dicha intensidad de haz depende de la disposición geométrica de los átomos y de la clase de átomos presentes, lo que hace que cada sustancia cristalina presente su propio espectro de difracción. El instrumento empleado fue un difractómetro de rayos X Max Rigaku.

#### 7.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico se define como la técnica de caracterización que permite medir la pérdida de peso de una muestra en función del tiempo, al mismo tiempo que se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. Por tanto, ofrece la posibilidad de determinar las estabildades térmicas de los materiales orgánicos, así como también de las membranas preparadas. El instrumento utilizado para tal efecto fue el Mettler Toledo TGA/STDA 851e.

#### 7.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopía óptica, con la diferencia de que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra, la cual generalmente se encuentra recubierta con una fina capa de carbón o paladio, que es lo que realmente le proporciona propiedades conductoras a dicha muestra.

El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en imágenes que reflejan las características superficiales de la muestra, pudiendo obtener información de la morfología, textura y composición química. Este tipo de caracterización se utilizó para determinar la distribución y formas de las partículas de los materiales orgánicos, así como también para verificar la adhesión de dichos materiales con la fase polimérica de las membranas preparadas. El equipo utilizado fue FEI-Inspect F20 perteneciente al Laboratorio de Microscopía Avanzada (LMA) de la Universidad de Zaragoza.

#### 7.3.4. Análisis de Adsorción de Gases (BET)

La adsorción y desorción de gases es una técnica que permite determinar diferentes propiedades texturales (como puede ser la superficie específica), y en algunos casos también resulta de interés el volumen y la distribución de tamaños de poros de las muestras analizadas. Para determinar estos parámetros se realizan medidas de adsorción de N<sub>2</sub> haciendo un barrido de diferentes presiones relativas a una temperatura constante de 77 K. De esta forma se puede obtener la isoterma de adsorción, que es la cantidad de gas adsorbida a cada presión relativa. Para las muestras orgánicas se realizó una desgasificación a vacío con el objetivo de eliminar impurezas, a 150 °C durante 12 horas. El equipo utilizado fue el Micromeritics Tristar 3000.

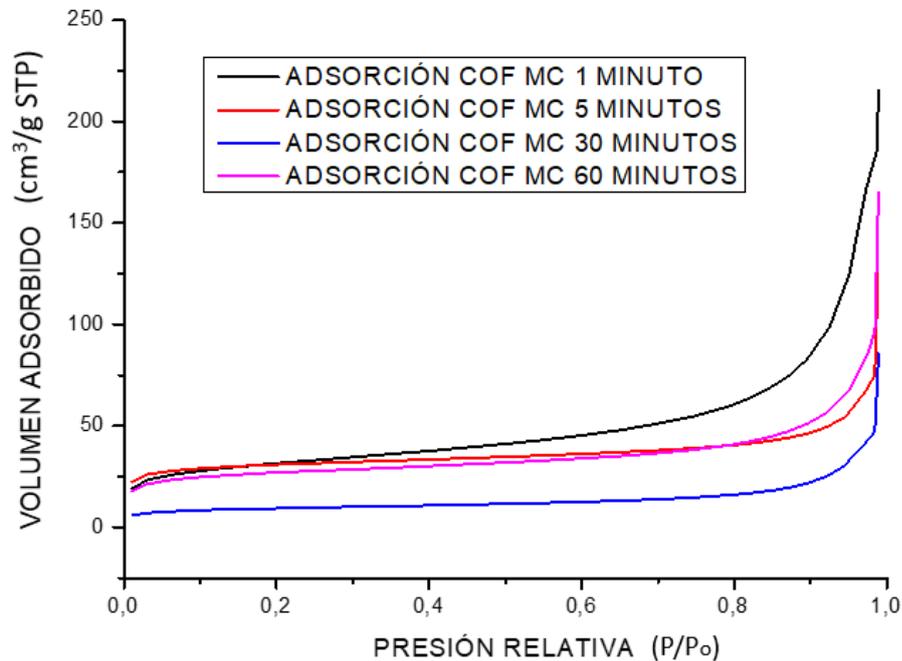
#### 7.3.5. Espectroscopía Infrarroja por Transformada por Fourier (FTIR).

Esta técnica de caracterización se fundamenta en que las moléculas absorben energía de la luz infrarroja en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia. La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida para cada número de onda, calculando la cantidad de luz absorbida por la muestra como la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de medición. Dicha longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa de los átomos, la fortaleza de los enlaces y geometría de la vibración, permitiendo identificar los diferentes grupos funcionales que componen la muestra y así se puede demostrar cualitativamente los ligandos presentes en las diferentes partículas de materiales orgánicos sintetizados. El instrumento utilizado fue el espectrómetro FTIR Bruker Vertex 70.

## 7.4. Experimentación y resultados adicionales.

### 7.4.1. Estudio tiempo de reacción. Procedimiento de mecano-síntesis.

En la *figura A.1.* se muestran las isothermas de adsorción de las síntesis llevadas a cabo mediante mecano-síntesis con tiempos de reacción de 1, 5, 30 y 60 minutos, respectivamente.

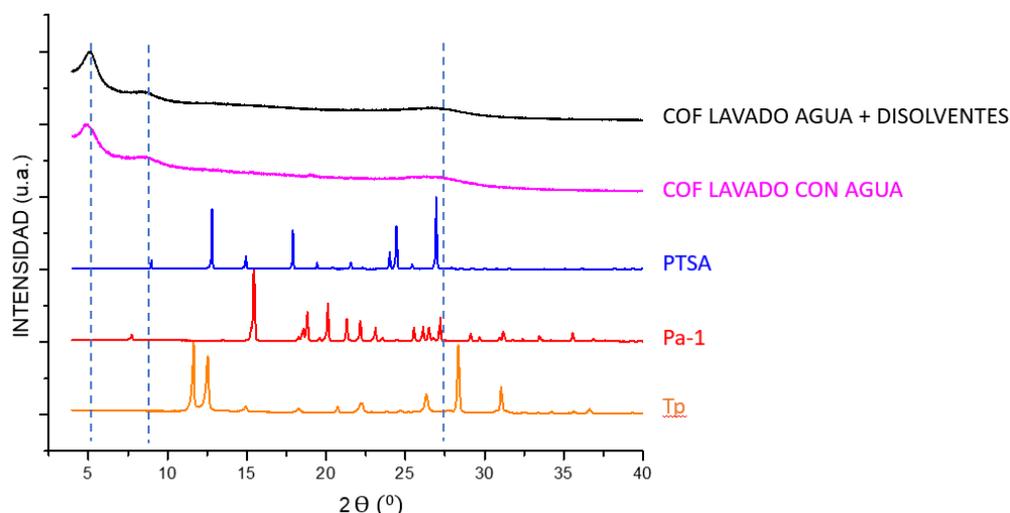


**Figura A.1. Comparación de las isothermas de adsorción para los diferentes tiempos de reacción para el TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis.**

### 7.4.2. Condiciones de activación. Procedimiento de mecano-síntesis.

Para determinar la influencia y necesidad del lavado con los disolventes, se realizó una comparación de la misma muestra lavada sólo con agua y lavada también con los disolventes orgánicos.

Analizando los resultados de las difracciones de las dos muestras, los cuales se pueden visualizar en la *figura A.2.*, se observa que el lavado con agua prácticamente es capaz de eliminar todo tipo de impurezas, ya que apenas se encuentra diferencia relativa a los picos con respecto a la muestra lavada adicionalmente con los disolventes orgánicos. No obstante, se aprecia que el pico a 5º del COF que sólo se ha activado con agua presenta un menor pronunciamiento y un ligero desplazamiento hacia ángulos más bajos, lo que puede indicar que el apilamiento entre las capas de dicho material laminar no ha sido del todo adecuado.

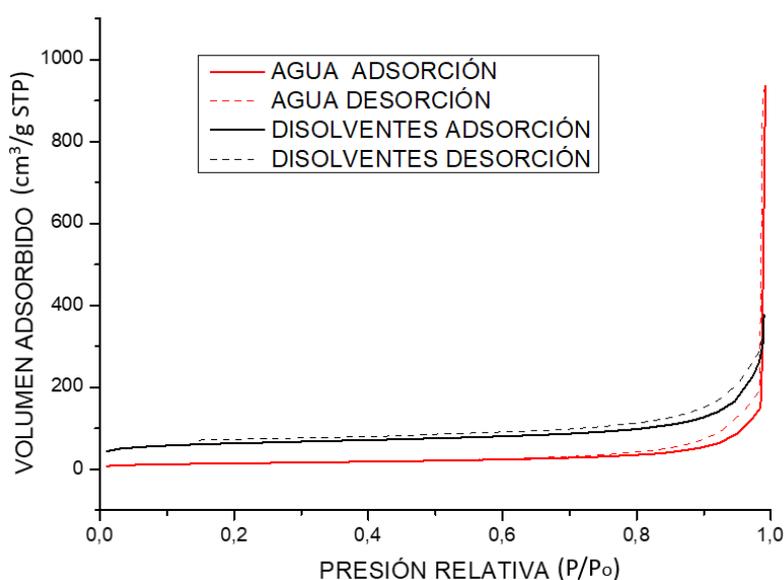


**Figura A.2. Comparación XRD normalizados de la muestra lavada sólo con agua, muestra lavada con agua y disolventes, muestras de ligandos y catalizador.**

En el análisis de adsorción de gases es donde se encuentra la gran diferencia entre los dos tipos muestras. El lavado solamente con agua proporcionó una superficie BET de 50 m<sup>2</sup>/g, mientras que el lavado incluyendo los disolventes orgánicos aumentó un 120% la superficie específica, dando como resultado un área BET de 110 m<sup>2</sup>/g. En la *tabla A.6* se puede observar más resultados de este estudio textural, así como también las isotermas de adsorción-desorción en la *figura A.3*.

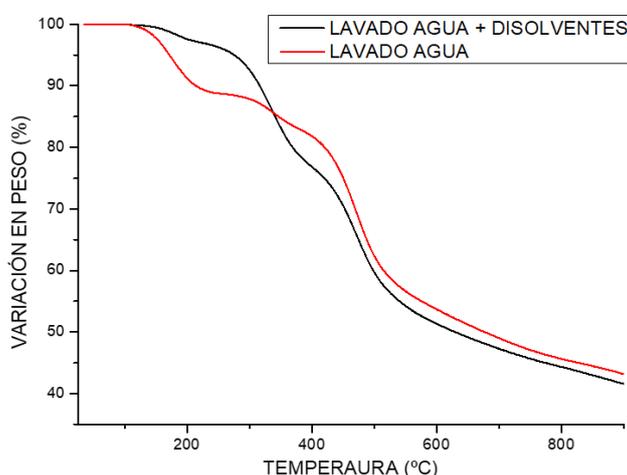
**Tabla A.6. Resultados análisis de adsorción de los dos tipos de lavados.**

MUESTRA	ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g)	VOLUMEN DE POROS (cm <sup>3</sup> /g)
LAVADO CON AGUA	50	0.185
LAVADO CON AGUA Y DISOLVENTES ORGÁNICOS	110	0.259



**Figura A.3. Isotermas de adsorción-desorción de las muestras de COF lavada sólo con agua, y lavada también con los disolventes orgánicos.**

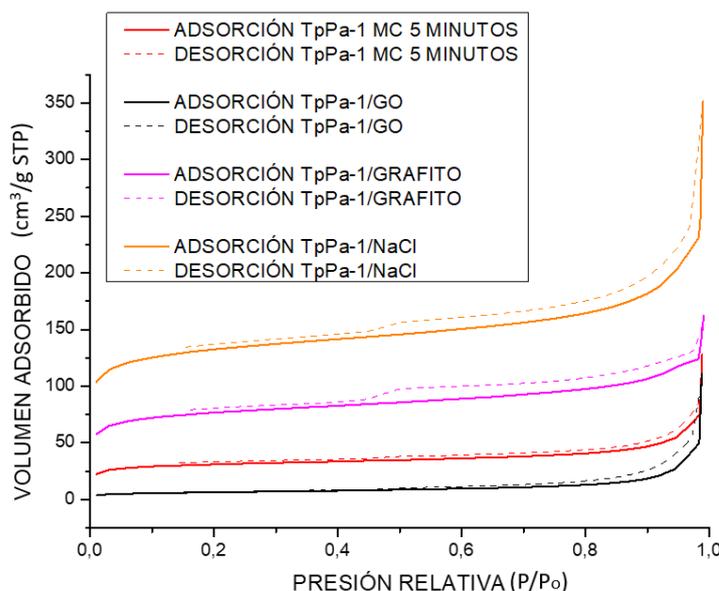
Finalmente, aunque por XRD se observa que la activación por agua puede ser suficiente a la hora de obtener el material, por análisis termogravimétrico (véase *figura A.4*) se aprecia una primera disminución de peso en torno a los 170-200 °C que podría ser debida a la degradación de alguno de los reactivos ocluidos en la porosidad, posiblemente el Tp puesto que, además de coincidir con su temperatura de degradación, se elimina más eficazmente con los lavados de disolventes orgánicos. Se descarta que dicha pérdida de peso proceda del otro reactivo, la amina Pa-1, pues al ser soluble en agua, lo más probable es que se haya eliminado en el propio lavado, no así el Tp.



**Figura A.4. Curvas TGA normalizadas de las muestras de COF lavada sólo con agua, y lavada también con los disolventes orgánicos.**

#### 7.4.3. Combinación con materiales en la propia síntesis. Procedimiento de mecanosíntesis.

La *figura A.5* muestra las isotermas de adsorción y desorción de los materiales híbridos, así como también de la síntesis cuyo tiempo de reacción fue de 5 minutos.

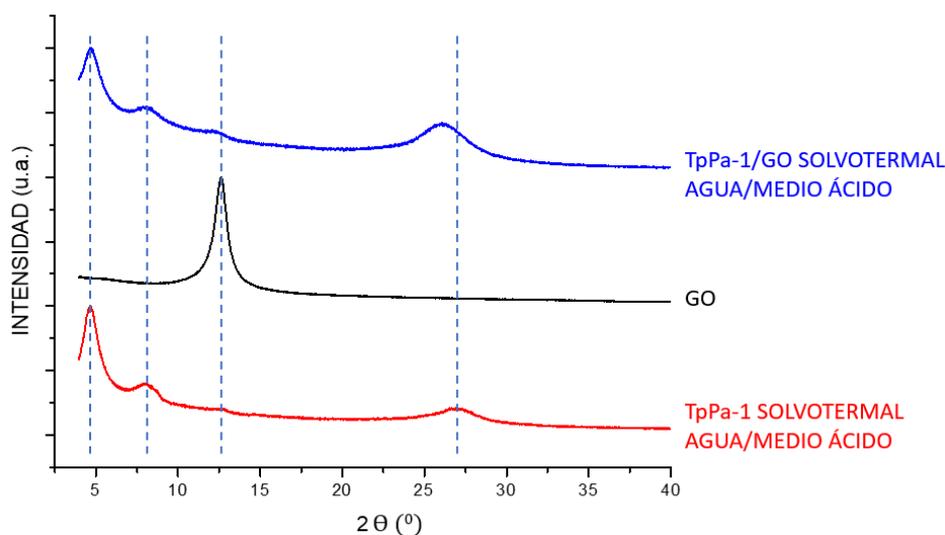


**Figura A.5. Comparación global isotermas de las muestras combinadas con materiales laminares y el TpPa-1 con tiempo de reacción de 5 minutos.**

#### 7.4.4. Combinación con materiales en la propia síntesis. Procedimiento de síntesis solvotermal en agua y medio ácido.

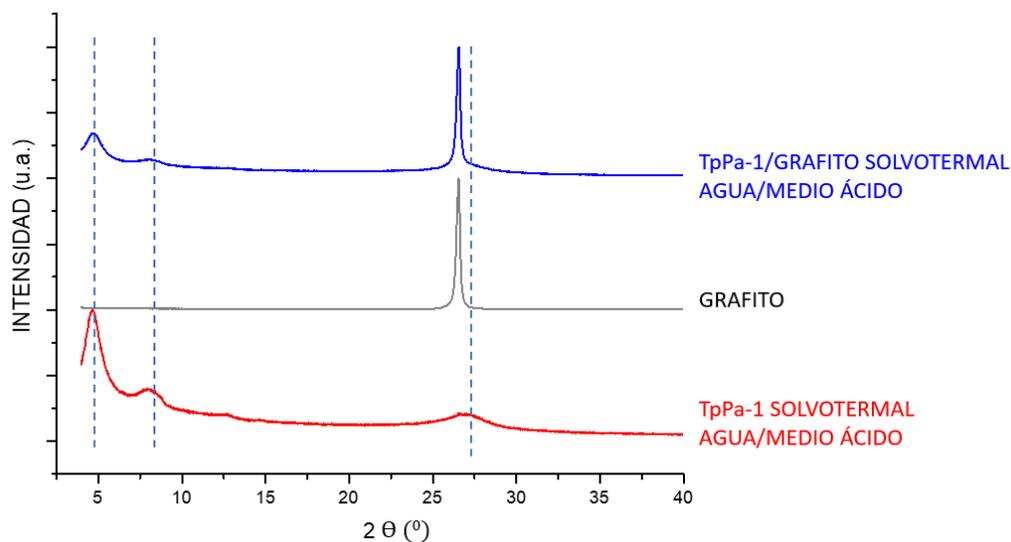
Al igual que en el procedimiento de mecosíntesis, se planteó introducir estos materiales laminares en la propia síntesis solvotermal, a excepción del NaCl, pues al ser una sal soluble en agua, prácticamente no influiría. También es preciso comentar que, en este caso, las proporciones entre material laminar y COF fueron diferentes a las utilizadas en la mecosíntesis (véase anexo 7.4.5). El objetivo era que la proporción entre material laminar y COF fuera 50:50 en peso, y para conseguir esto fue necesario introducir la misma cantidad de dicho material laminar que del reactivo Tp, el cual se encontraba en defecto, puesto que esa sería, idealmente si el rendimiento fuera del 100%, la máxima cantidad de COF que se podría obtener.

En la *figura A.6* se muestra la difracción de rayos X de la muestra TpPa-1/GO. Se puede llegar a una conclusión similar a la comentada para la misma combinación por mecosíntesis, y es que el hecho de advertir un ensanchamiento y desplazamiento hacia ángulos más bajos del último pico, puede indicar la más que probable deslaminación del COF. Sin embargo, en esta ocasión no se puede llegar a plantear una posible exfoliación del GO puesto que no se advierte variación del segundo pico característico, quizás por el hecho de introducir una mínima cantidad de GO (mucho menor en comparación con la mecosíntesis).



**Figura A.6. Comparación XRD normalizados del TpPa-1 sintetizado por método solvotermal, GO, y la combinación TpPa-1/GO en la propia síntesis.**

Por otra parte, al igual que en la mecosíntesis, la difracción de rayos X del TpPa-1 combinado con grafito (véase *figura A.7*) mostró que el material más cristalino predomina sobre el menos cristalino, en este caso el COF.



**Figura A.7. Comparación XRD del TpPa-1 sintetizado por método solvotermal, Grafito, y la combinación TpPa-1/Grafito en la propia síntesis.**

#### 7.4.5. Combinación con materiales en la propia síntesis. Proporciones.

En las tablas A.7 y A.6. se muestran las proporciones del material laminar con respecto a la suma de los ligandos o al ligando Tp, según corresponda con el procedimiento de mecosíntesis o la síntesis solvotermal en agua y medio ácido.

**Tabla A.7. Proporciones de ligandos y material laminar para el procedimiento de mecosíntesis.**

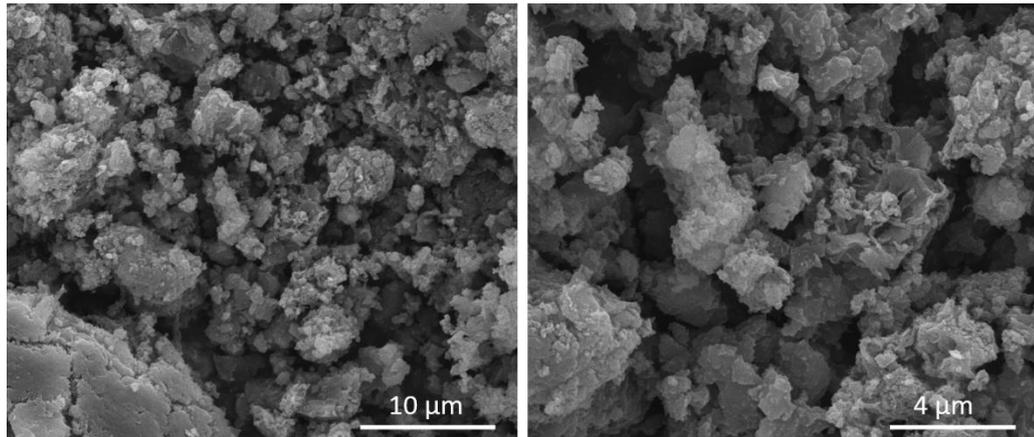
MUESTRA	Pa-1 (mg)	Tp (mg)	MATERIAL LAMINAR (mg)
TpPa-1/GO	97.2	126	223.2
TpPa-1/GRAFITO	97.2	126	223.2
TpPa-1/NaCl	97.2	126	223.2

**Tabla A.8. Proporciones de ligandos y material laminar para el procedimiento de síntesis solvotermal en agua y medio ácido.**

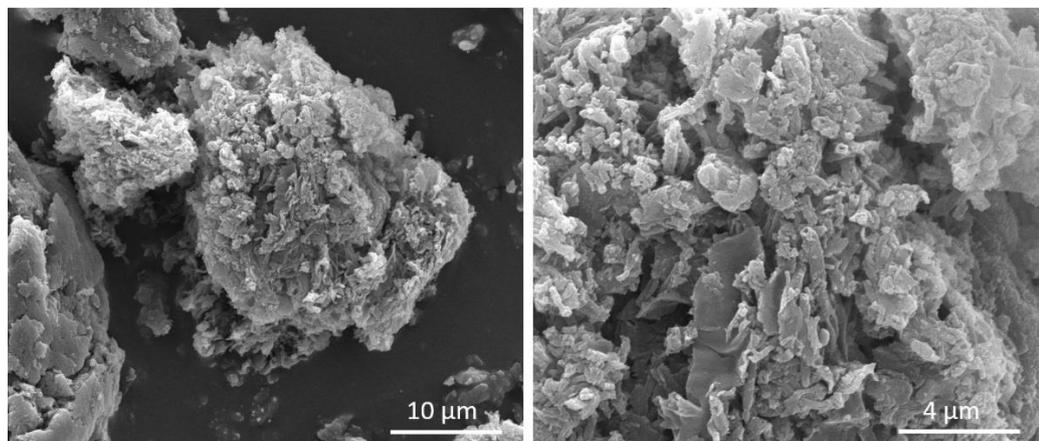
MUESTRA	Pa-1 (mg)	Tp (mg)	MATERIAL LAMINAR (mg)
TpPa-1/GO	146.3	65	65
TpPa-1/GRAFITO	146.3	65	65

## 7.5. Imágenes SEM.

### 7.5.1. Mecanosíntesis TpPa-1: Tiempos de reacción 30 y 60 minutos.



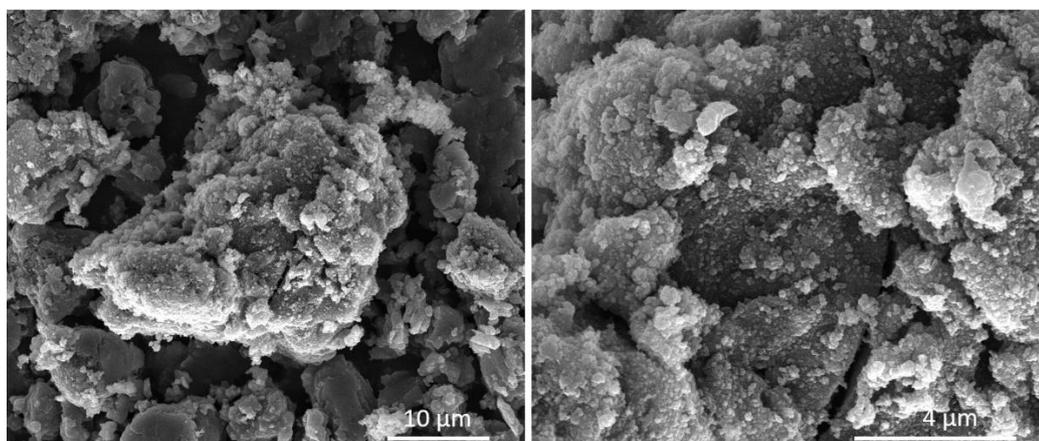
**Figura A.8. Imágenes SEM mecano-síntesis TpPa-1 con tiempo de reacción de 30 minutos.**



**Figura A.9. Imágenes SEM mecano-síntesis TpPa-1 con tiempo de reacción de 60 minutos.**

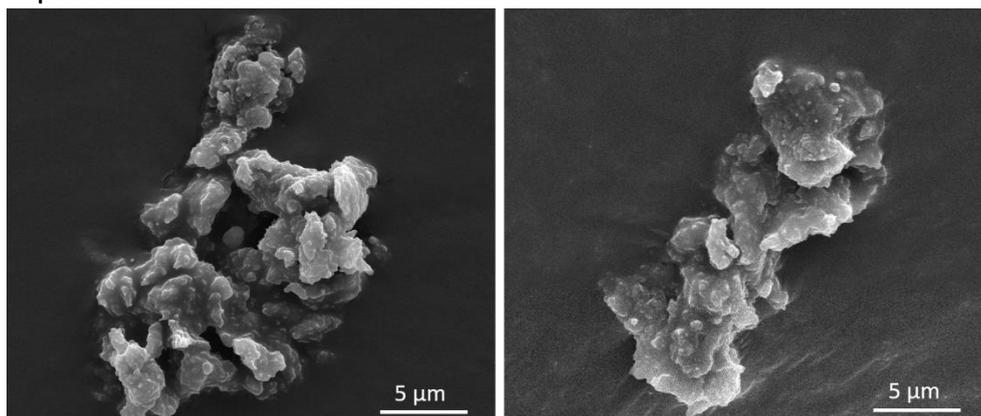
### 7.5.2. Estudio influencia de catalizador en la mecano-síntesis.

En la *figura A.10* se muestra las imágenes de la muestra sin catalizador 5 minutos de reacción. Se observan aglomerados de gran tamaño, no obstante, se advierte que dichas partículas presentan una morfología laminar muy pobre o poco definida, lo que concuerda con el razonamiento descrito anteriormente.

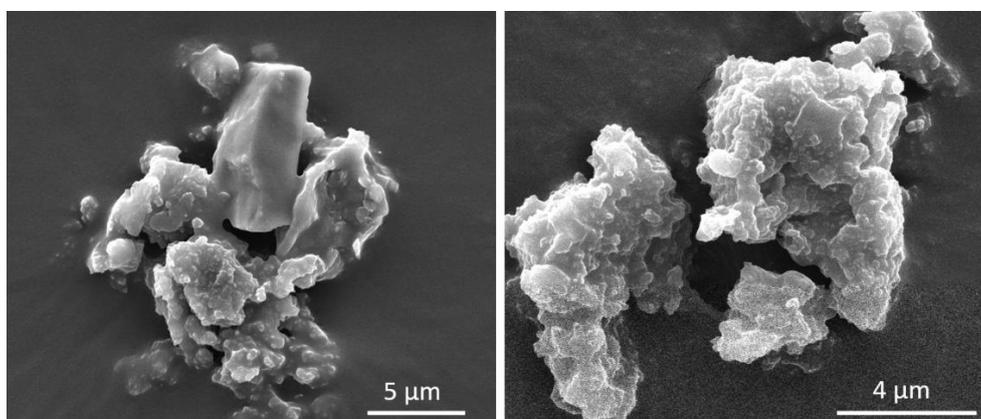


**Figura A.10. Imágenes SEM mecano-síntesis sin catalizador con tiempo de reacción de 5 minutos.**

7.5.3. Desagregación por molienda y ultrasonidos con disolvente. Resultados procedimiento de mecano-síntesis.

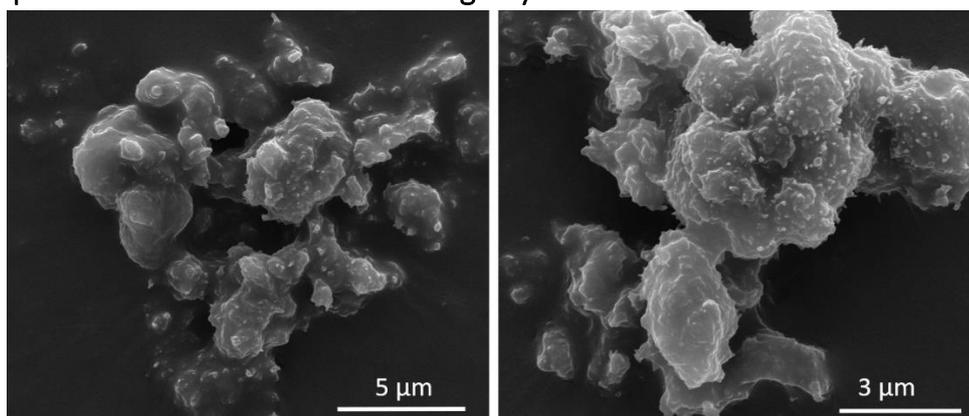


**Figura A.11.** Imágenes SEM después de aplicar el método de deslaminación para el TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis con tiempo de reacción de 30 minutos.



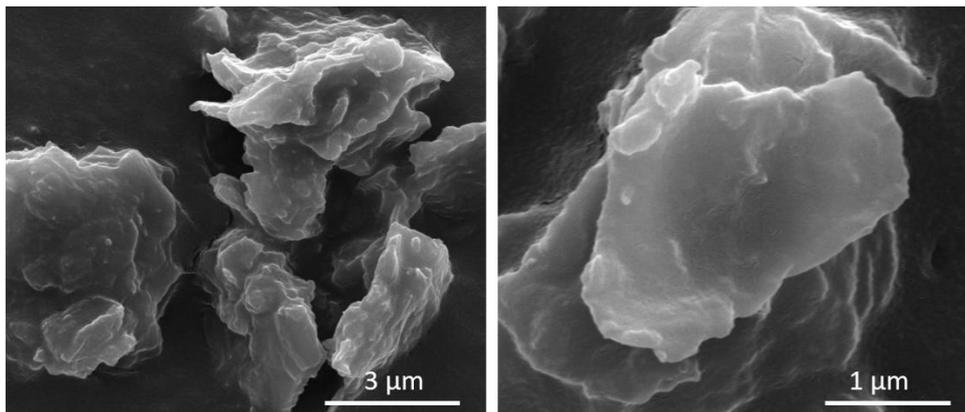
**Figura A. 12.** Imágenes SEM después de aplicar el método de deslaminación para el TpPa-1 sintetizado por mecano-síntesis con tiempo de reacción de 60 minutos.

7.5.4. Desagregación por molienda y ultrasonidos por disolvente. Resultados procedimiento solvotermal en agua y medio ácido.

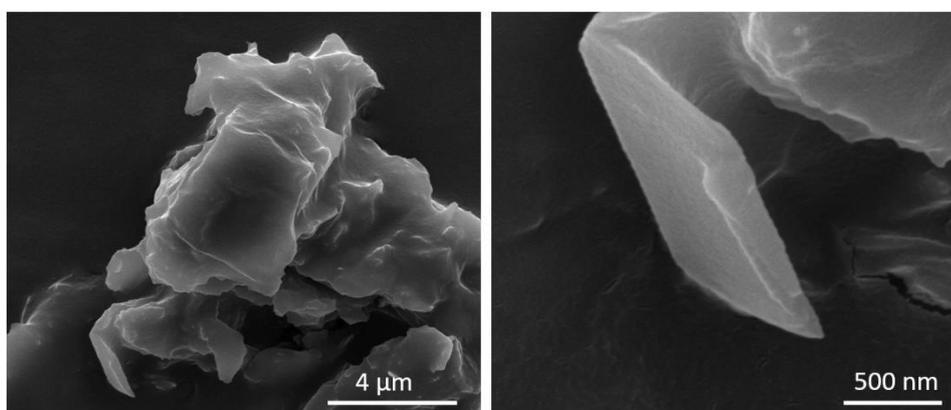


**Figura A.13.** Imágenes SEM después de aplicar el método de deslaminación para el TpPa-1 sintetizado por procedimiento solvotermal en agua y medio ácido.

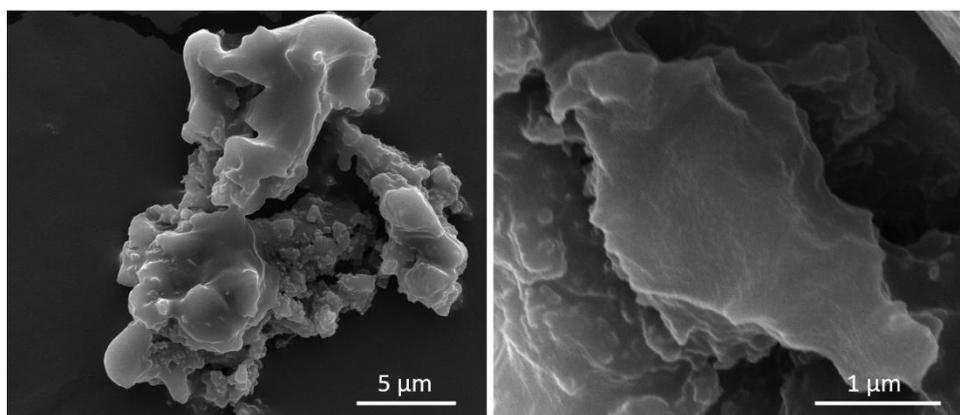
7.5.5. Combinación con materiales en la propia síntesis. Procedimiento de mecano-síntesis.



**Figura A.14.** Imágenes SEM de la combinación TpPa-1/GO por mecano-síntesis.

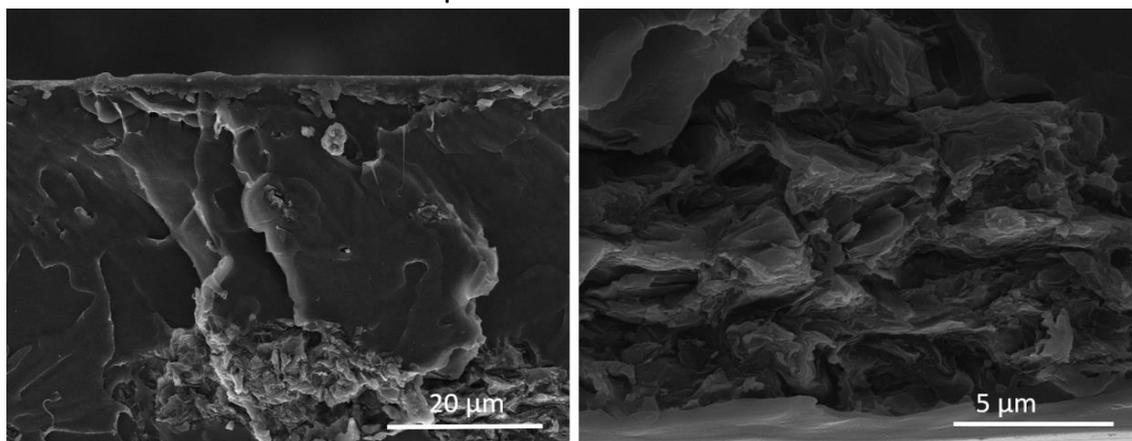


**Figura A.15.** Imágenes SEM de la combinación TpPa-1/Grafito por mecano-síntesis.

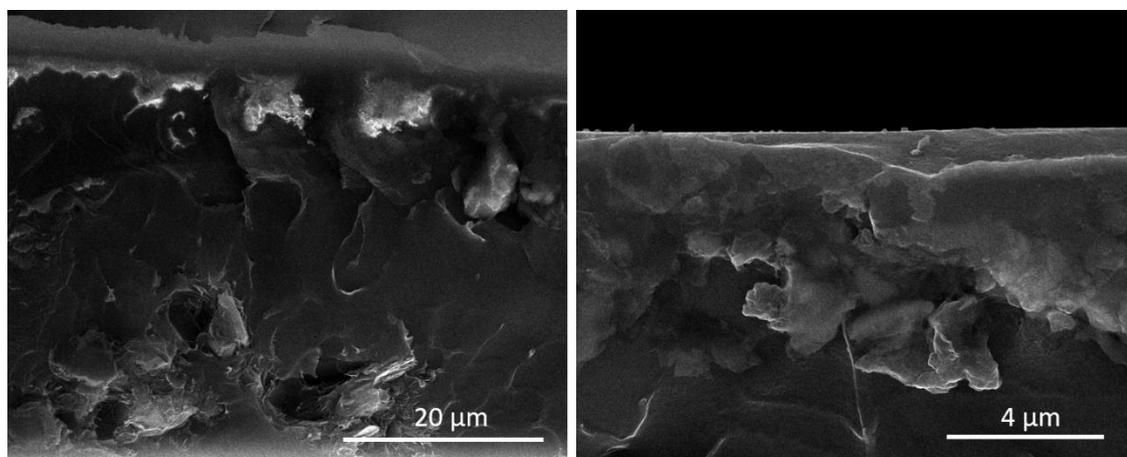


**Figura A.16.** Imágenes SEM de la combinación TpPa-1/NaCl por mecano-síntesis.

### 7.5.6. Membranas híbridas con TpPa-1.



**Figura A.17.** Imágenes SEM de la sección transversal de la membrana de TpPa-1/GO@Psf



**Figura A. 18.** Imágenes SEM de la sección transversal de la membrana de TpPa-1/grafito@Psf.

## 7.6. Índice de figuras.

Figura 1. Estructura COF-1 [24].	7
Figura 2. Imágen SEM morfología laminar COF-1 [24].	7
Figura 3. A) Estructura TpPa-1 [35]; Distribución tamaño de poro TpPa-1 obtenido por el procedimiento experimental: B) mecosíntesis [34]; C) solvotermal en agua y medio ácido [35].	11
Figura 4. Procedimiento de mecosíntesis para el COF TpPa-1.	14
Figura 5. Estequiometría del procedimiento de síntesis hidrottermal en agua y medio ácido para COF TpPa-1.	15
Figura 6. Procedimiento de síntesis solvotermal en agua y medio ácido para el COF TpPa-1.	16
Figura 7. Esquema de preparación de membranas de matriz mixta.	17
Figura 8. (A) Mezcla catalizador PTSA y ligando Pa-1; (B) Mezcla catalizador PTSA, ligandos Pa-1 y Tp; (C) Mezcla de reacción tras la adición de las gotas de agua, paso previo a la estufa; (D) COF sintetizado y lavado.	21
Figura 9. XRD de diferentes etapas y materiales involucrados en la mecosíntesis.	22
Figura 10. Isotherma de adsorción-desorción del COF TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis en 1 min.	22
Figura 11. TGA en atmosfera de nitrógeno del COF TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis en un minuto: A) Variación de peso normalizada. B) Derivada de la variación de peso.	23
Figura 12. Espectros FTIR de diferentes etapas y materiales involucrados en la mecosíntesis.	23
Figura 13. Imágenes SEM del COF TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis con un tiempo de reacción de 1 min.	24
Figura 14. XRD normalizadas de los diferentes tiempos de reacción para el COF TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis.	25
Figura 15. TGA en atmosfera de nitrógeno del COF TpPa-1 sintetizado a diferentes tiempos por mecosíntesis en un minuto: a) Variación de peso normalizada. B) Derivada de la variación de peso.	25
Figura 16. Imágenes SEM TpPa-1 mecosíntesis con tiempo de reacción 5 min.	26
Figura 17. Comparación XRD de síntesis realizadas sin catalizador, síntesis COF para tiempo de reacción de 5 minutos, y ligando Tp.	27
Figura 18. Comparación XRD del COF sintetizado por el método solvotermal en agua y medio ácido con tiempos de reacción de 1, 2, 3 y 5 días, y del ligando precursor Tp.	28
Figura 19. Comparación XRD del COF sintetizado por el método hidrottermal en agua y medio ácido con tiempo de reacción de 3 días y exceso de amina.	28
Figura 20. Imágenes SEM síntesis solvotermal en agua y medio ácido del TpPa-1 con exceso de amina durante tres días.	29
Figura 21. Imágenes SEM después de aplicar el método de deslaminación para el TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis con tiempo de reacción de 1 min.	30
Figura 22. Imágenes SEM después de aplicar el método de deslaminación para el TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis con tiempo de reacción de 5 min.	30
Figura 23. Comparación XRD del TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis con tiempo de reacción 5 minutos, GO, y la combinación TpPa-1/GO en la propia mecosíntesis.	31
Figura 24. Comparación XRD del TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis con tiempo de reacción 5 minutos, Grafito, y la combinación TpPa-1/Grafito en la propia mecosíntesis.	31
Figura 25. Comparación XRD del TpPa-1 sintetizado por mecosíntesis con tiempo de reacción 5 minutos, NaCl, y la combinación TpPa-1/NaCl en la propia mecosíntesis.	32
Figura 26. Comparación XRD de las membranas preparadas y de los materiales utilizados como relleno de las mismas.	33

<b>Figura 27. Imágenes SEM de la sección transversal de la membrana de TpPa-1@Psf, sintetizado por mecanosíntesis.</b> .....	34
<b>Figura 28. Imágenes SEM de la sección transversal de la membrana de TpPa-1@Psf, sintetizado por síntesis solvotermal en agua y medio ácido.</b> .....	34
<b>Figura 29. Imágenes SEM de la sección transversal de la membrana de TpPa-1/NaCl@Psf.</b> .....	35
<b>Figura 30. Espectros FTIR de los materiales sintetizados y membranas preparadas.</b> .....	35
<b>Figura 31. TGA de las membranas híbridas preparadas.</b> .....	36
<b>Figura A.1. Comparación de las isothermas de adsorción para los diferentes tiempos de reacción para el TpPa-1 sintetizado por mecanosíntesis.</b> .....	48
<b>Figura A.2. Comparación XRD normalizados de la muestra lavada sólo con agua, muestra lavada con agua y disolventes, muestras de ligandos y catalizador.</b> .....	49
<b>Figura A.3. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras de COF lavada sólo con agua, y lavada también con los disolventes orgánicos.</b> .....	49
<b>Figura A.4. Curvas TGA normalizadas de las muestras de COF lavada sólo con agua, y lavada también con los disolventes orgánicos.</b> .....	50
<b>Figura A.5. Comparación global isothermas de las muestras combinadas con materiales laminares y el TpPa-1 con tiempo de reacción de 5 minutos.</b> .....	50
<b>Figura A.6. Comparación XRD normalizados del TpPa-1 sintetizado por método solvotermal, GO, y la combinación TpPa-1/GO en la propia síntesis.</b> .....	51
<b>Figura A.7. Comparación XRD del TpPa-1 sintetizado por método solvotermal, Grafito, y la combinación TpPa-1/Grafito en la propia síntesis.</b> .....	52
<b>Figura A.8. Imágenes SEM mecanosíntesis TpPa-1 con tiempo de reacción de 30 minutos.</b> .....	53
<b>Figura A.9. Imágenes SEM mecanosíntesis TpPa-1 con tiempo de reacción de 60 minutos.</b> .....	53
<b>Figura A.10. Imágenes SEM mecanosíntesis sin catalizador con tiempo de reacción de 5 minutos.</b> .....	53
<b>Figura A.11. Imágenes SEM después de aplicar el método de deslaminación para el TpPa-1 sintetizado por mecanosíntesis con tiempo de reacción de 30 minutos.</b> .....	54
<b>Figura A. 12. Imágenes SEM después de aplicar el método de deslaminación para el TpPa-1 sintetizado por mecanosíntesis con tiempo de reacción de 60 minutos.</b> .....	54
<b>Figura A.13. Imágenes SEM después de aplicar el método de deslaminación para el TpPa-1 sintetizado por procedimiento solvotermal en agua y medio ácido.</b> .....	54
<b>Figura A.14. Imágenes SEM de la combinación TpPa-1/GO por mecanosíntesis.</b> .....	55
<b>Figura A.15. Imágenes SEM de la combinación TpPa-1/Grafito por mecanosíntesis.</b> .....	55
<b>Figura A.16. Imágenes SEM de la combinación TpPa-1/NaCl por mecanosíntesis.</b> .....	55
<b>Figura A.17. Imágenes SEM de la sección transversal de la membrana de TpPa-1/GO@Psf</b> .....	56
<b>Figura A. 18. Imágenes SEM de la sección transversal de la membrana de TpPa-1/grafito@Psf.</b> .....	56

## 7.7. Índice de tablas.

<b>Tabla 1. Recopilación de propiedades y aplicaciones de los COF más estudiados (I).</b> .....	9
<b>Tabla 2. Recopilación de propiedades y aplicaciones de los COF más estudiados (II).</b> .....	9
<b>Tabla 3. Condiciones de reacción de los COF más estudiados (I).</b> .....	10
<b>Tabla 4. Condiciones de reacción de los COF más estudiados (II).</b> .....	10
<b>Tabla 5. Resumen de las membranas híbridas preparadas con COF TpPa-1.</b> .....	18
<b>Tabla 6. Resumen de las diferentes condiciones de reacción planteadas en cada experimento para cada procedimiento de síntesis elegido.</b> .....	18
<b>Tabla 7. Resultados análisis de adsorción para diferentes tiempos de reacción para el COF TpPa-1 sintetizado por mecanosíntesis.</b> .....	26
<b>Tabla 8. Resultados análisis de adsorción de las muestras combinadas con materiales laminares y el COF.</b> .....	32
<b>Tabla A.1. COF basados en aminas sintetizados por el método solvotermal convencional.</b> .....	44
<b>Tabla A.2. COF basados en aminas sintetizados por el método de mecanosíntesis.</b> .....	44
<b>Tabla A.3. COF basados en aminas sintetizados por el método solvotermal en agua y medio ácido.</b> .....	45
<b>Tabla A.4. Reactivos sólidos utilizados.</b> .....	45
<b>Tabla A.5. Disolventes utilizados.</b> .....	46
<b>Tabla A.6. Resultados análisis de adsorción de los dos tipos de lavados.</b> .....	49
<b>Tabla A.7. Proporciones de ligandos y material laminar para el procedimiento de mecanosíntesis.</b> .....	52
<b>Tabla A.8. Proporciones de ligandos y material laminar para el procedimiento de síntesis solvotermal en agua y medio ácido.</b> .....	52