



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**ESTUDIO FOTO-CATALÍTICO DE REDES ORGÁNICAS COVALENTES
(COFS) PARA DESCONTAMINACIÓN DEL CROMO EN AGUAS
RESIDUALES**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

JOSELYN BELÉN BECERRA VARGAS

PROFESORA GUÍA:
ISADORA BERLANGA MORA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
EGLANTINA BENAVENTE ESPINOSA
FRANCISCO GRACIA CAROCA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
FONDECYT iniciación N°11190841 y FONDEQUIP EQM190177

SANTIAGO DE CHILE

2024

ESTUDIO FOTO-CATALÍTICO DE REDES ORGÁNICAS COVALENTES (COFS) PARA DESCONTAMINACIÓN DEL CROMO EN AGUAS RESIDUALES

Durante la última década, el interés en los materiales porosos ha experimentado un notable crecimiento debido a su eficacia y versatilidad en diversas aplicaciones. Las redes orgánicas covalentes (COFs, en inglés, *Covalent Organic Frameworks*) son estructuras ordenadas y porosas, diseñados y sintetizados con precisión a nivel molecular, además de presentar una elevada área superficial que los hace especialmente adecuados para aplicaciones en fotocatalisis. Por lo anterior, el objetivo de esta investigación es la síntesis del COF TpBpy, un material de base Schiff, y el estudio de su comportamiento como fotocatalizador en presencia de cromo hexavalente (Cr(VI)) como contaminante.

En primer lugar se realiza la síntesis del COF TpBpy a partir de los monómeros 2,2' – bipyridina 5,5' – diamina (Bpy) y 2,4,6 – trihidroxi – 1,3,5 – bencenotricarboaldehído (Tp) mediante el método solvotermal. Posteriormente, se lleva a cabo su caracterización y estudio como material fotocatalizador utilizando 5 mg en cada experiencia, donde se expone el material a diferentes concentraciones de cromo hexavalente (Cr(VI)) (1,2,3,4,5 ppm) para analizar su comportamiento en el proceso de adsorción/reducción, utilizando un espectrofotómetro como método de medición.

Los resultados obtenidos revelan que, a pesar del proceso de adsorción/reducción del cromo, el COF TpBpy mantiene su estabilidad en los enlaces ceto-enamina, su distancia entre planos y su morfología laminar. Sin embargo, se observa un incremento en su área superficial y en la cantidad de elementos presentes en el material. Además, se destaca el amplio rango de adsorción del COF TpBpy y su efectivo rendimiento fotocatalítico en la reducción del Cr(VI). Para una concentración de 3 ppm y 5ppm, se logra adsorber/reducir aproximadamente el 99 % del Cr(VI) en un tiempo total de 150 y 180 minutos, respectivamente. Por último, debido al análisis XPS se logra distinguir la existencia de la reducción del contaminante a Cr(III).

En conclusión, se evidencia la influencia de la concentración del contaminante (3 ppm y 5ppm) y del material (5 mg) en la duración del proceso. Por tanto, se propone como futura investigación realizar un estudio más detallado sobre la cantidad óptima de COF TpBpy requerida para diferentes concentraciones de cromo, con el fin de estudiar su comportamiento y optimizar los procedimientos experimentales.

*A mis padres, gracias por nunca dejar que bajara los brazos.
¡Esto es por ustedes!*

Agradecimientos

Ya terminando este largo camino, solo me queda dar mi profundo agradecimiento a quienes me ayudaron a construir este gran sueño, quienes me acompañaron, aconsejaron y apoyaron en todo momento, siendo muchas veces mi inspiración para sobrellevar el camino universitario.

Primeramente, a mi profesora guía Isadora Berlanga, por ser una profesora comprometida y pendiente siempre de uno, sin duda, una de las mejores profesoras con la que tuve el privilegio de cruzar en este arduo camino. Muchas gracias por siempre estar ahí, para orientarme, por ser una fiel compañera en todo el proceso, por su compromiso y por sobre todo, ser una excelente persona. Igualmente agradezco a mi profesora co-guía Eglantina Benavente, por siempre estar dispuesta a responder mis dudas sobre equipos o metodología, y por guiarme en todo este camino. A mi profesor integrante Francisco Gracia, muchas gracias por aceptar ser parte de esta etapa final en mi carrera. Asimismo, agradezco a los proyectos de FONDECYT iniciación N°11190841 y FONDEQUIP EQM190177, a Andrés Ibañez del Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X, al proyecto FONDEQUIP EQM210016 con Adriana Blanco del Laboratorio de Catálisis, y a Gloria Troncoso del Laboratorio de Caracterización de los Materiales, todos los anteriores ubicados en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile (FCFM); además, agradezco a José Galaz del Laboratorio de microscopía FESEM, del PIdi (Programa Institucional de Fomento a la Investigación), a Nicolás Acuña del Laboratorio de Nanotecnología y Materiales Avanzados de la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM), a Fernando de Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante, España.

Continuando con los agradecimiento, a mis minions del laboratorio: a María José por enseñarme a sintetizar un COF y por tener tanta paciencia con cada pregunta. A Bárbara, por ser la alegría del laboratorio y por deleitarnos con sus galletas y comida rica. Y a Vicente, por ayudarme con cada paso en el proceso de fotocatalisis, por responder siempre mis dudas y por tantas conversaciones mientras nuestros COFs se debían agitar durante horas (jajajaja). Además, le quiero agradecer a las lindas personas que conocí en la UTEM, especialmente a Pablo, quien fue un pilar fundamental en todo lo que aprendí allí, estoy profundamente agradecida de todo lo que día a día me respondía, siempre con una sonrisa y dispuesto a ayudarme cuando no sabía por qué no resultaban las cosas.

A los preciosos de la dictadura: Pao, Prisci, Pancha, Fer, Cris, Marcelo, Joaco y Jes. Gra-

cias por alegrar tantos momentos de los últimos años de universidad y por ser amigos tan bacanes, cada uno con personalidades tan distintas, pero todos con un corazón de oro. A mi Meli y Anibal, que físicamente están muy lejos, pero siempre que se puede me han entregado un cariño y amistad tan sincera que agradezco mucho el haber tenido el privilegio de cruzar en este camino con ustedes. A mi Ivancito, gracias por tu amistad tan noble y por ser una persona con un corazón tan grande que siempre supo escucharme. A mis chicas preciosas: mi Jose, gracias por tus infinitas risas y llantos juntas, gracias por ser tan tu, por alegrarme y apoyarme siempre, muchas gracias por esta amistad tan linda. A mi Jael, gracias por tantos años de una amistad tan pura y sincera como la tuya, por tu ser de luz, por ser la persona que siempre estuvo ahí para mis momentos más alegres y para lo más tristes. ¡Las quiero tanto mis reinas! Ayer, hoy y siempre.

A la persona que siempre me vio llorando por estrés y que en vez de juzgarme me apapachaba y con todo su amor me calmaba, a la persona que durante estos años siempre me ha dado el apoyo y contención que muchas veces necesité, mi Sergio. Gracias por tanto amor. A mis amigos de la vida, Nati y Pulgar, gracias por las risas y por siempre alegrarme la vida aunque muchas veces no podía juntarme por quehaceres de la universidad, gracias por tanto.

Por último, pero no menos importante, a mi familia. A mis abuelos, mi tata y mi memé, que siempre estuvieron al pendiente de mis pasos con sus bendiciones y cariños cada vez que viajaba a casa, a mi Caro que con su personalidad tan peculiar me alegraba en mi primer año viviendo sola con sus visitas. A mis hermanos: gracias Erick por tu apoyo incondicional, por tu compañía en la alterada vida de Santiago, por tu alegría y amor (a tu manera). Gracias Dieguito por alegrarme con cada momento de la vida y por darme tanto amor cada vez que podía viajar a casa. A las personas más importantes en mi vida, a mis papás. Gracias papá por siempre darme tanto amor, por quererme tanto como sólo tu sabes hacerlo, por viajar y apoyarme cuando ya no podía más, por ayudarme siempre en cada meta que me propongo. Gracias mamá por todo el cariño, amor y contención que siempre me has dado, por ser mi primera profe, en la vida y en lo escolar, por siempre sacar lo mejor de mi, por ser una persona con un corazón tan noble, por ayudarme siempre a superar mis miedos y a cumplir mis metas. ¡Los amo con mi vida!

Infinitas gracias a cada uno.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Redes orgánicas covalentes (COFs)	2
1.1.1. Topología	4
1.1.2. Tipos de enlace	6
1.1.3. Métodos de síntesis en bases de Schiff	8
1.2. Fotocatálisis	12
1.3. COFs en fotocatálisis	15
1.3.1. Fotodegradación de contaminantes	16
1.3.2. Cromo (Cr)	16
2. Objetivos	19
2.1. Objetivo general	19
2.2. Objetivos específicos	19
3. Metodología experimental	20
3.1. Síntesis del COF	20
3.2. Fotocatálisis	21
3.2.1. Fase oscura	22
3.2.2. Fase lumínica	24
4. Resultados y discusiones	26
4.1. Síntesis del COF	26
4.2. Fase oscura	27
4.3. Fase lumínica	31
5. Conclusión	43
Bibliografía	45
Anexos	49
A. Caracterización estándares del COF	49
A.1. Espectroscopía infrarroja (IR)	49
A.2. Difracción de rayos X (DRX)	50
A.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	51

A.4.	Isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)	51
A.5.	Análisis termogavimétrico (TGA)	52
A.6.	Microscopía de barrido electrónico (SEM) y Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	53
A.7.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, en inglés, <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)	55
B.	Materiales e instrumentación utilizada	56
C.	Metodología	58
D.	Resultados complementarios	59
D.1.	Fase oscura	59
D.2.	Fase lumínica	63

Índice de Tablas

D.1. Datos y resultados obtenidos para la absorbancia de 3 ppm en 240 minutos. . .	60
--	----

Índice de Ilustraciones

1.1.	Ejemplos de COFs en base a boro, iminas y triazinas respectivamente. Adaptada de [2]	2
1.2.	Ejemplos de COFs en 3D y 2D [9].	3
1.3.	Diagramas de topología para diseñar COF 2D. Adaptada de [1]	5
1.4.	Diagramas de topología para diseñar COF 3D [11].	6
1.5.	Condensaciones de tipos de enlaces ampliamente utilizados para sintetizar COFs. Adaptada de [1]	7
1.6.	Reacción de condensación entre un aldehído o cetona y una amina para la formación de una base de Schiff. [12]	8
1.7.	Reacción de base de Schiff para la formación del COF TpBpy. [6]	10
1.8.	Reacción de síntesis para la formación del COF-TpPa, utilizando un método solvotermal asistido con microondas. [6]	11
1.9.	Síntesis ionotermal del COF TFP-PA mediante la utilización de líquido iónico como solvente y catalizador. [16]	12
1.10.	Esquema para representar las bandas de energía. a) aislantes: cuando E_g es mayor a 4 eV. b) conductor: cuando E_g es igual a 0 eV. c) semiconductor: cuando E_g es menor a 4 eV. [19]	13
1.11.	Reacción de óxido-reducción en la superficie del semiconductor. Adaptada de [17]	14
4.1.	Técnicas de caracterización del COF TpBpy.	27
4.2.	(a) Cinética de adsorción de Cr(VI) en COF TpBpy. (b) Capacidad de adsorción de Cr(VI) en TpBpy.	28
4.3.	Cinética promedio de adsorción con su desviación estándar.	29
4.4.	(a) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=3. (b) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=7. (c) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=11. Segunda ronda	30
4.5.	Cinética de reducción del Cr(VI).	31
4.6.	Cinética de reducción del Cr(VI), 3 ppm.	32
4.7.	Cinética de reducción del Cr(VI), 5 ppm.	33
4.8.	Cinética de reducción promedio del Cr(VI).	34
4.9.	Cinética de reducción promedio del Cr(VI) a distintas cantidades del COF TpBpy.	35
4.10.	Espectroscopía infrarroja del COF TpBpy con Cr.	36
4.11.	Difractograma COF TpBpy con Cr.	37
4.12.	Isoterma de adsorción y desorción de N_2 , COF TpBpy con Cr.	38

4.13.	Microscopía de barrido electrónico (SEM), COF TpBpy con Cr.	38
4.14.	Mapeo elemental, COF TpBpy con Cr.	39
4.15.	Análisis por dispersión de rayos X (EDS) del COF TpBpy con Cr.	40
4.16.	(a) Espectro XPS de COF TpBpy con Cr versus COF TpBpy. (b) C 1s, COF TpBpy con Cr. (c) N 1s, COF TpBpy con Cr. (d) O 1s, COF TpBpy con Cr. (d) Cr 2p, COF TpBpy con Cr.	42
A.1.	Espectroscopía infrarroja del COF TpBpy sintetizado.	49
A.2.	Difractograma COF TpBpy.	50
A.3.	Espectro UV-Vis, COF TpBpy	51
A.4.	Isoterma de adsorción y desorción de N_2 , COF TpBpy.	52
A.5.	Análisis termogravimétrico COF TpBpy.	53
A.6.	Microscopía de barrido electrónico (SEM), COF TpBpy.	53
A.7.	Mapeo elemental, COF TpBpy.	54
A.8.	Análisis por dispersión de rayos X (EDS) del COF TpBpy.	55
A.9.	(a) Espectro XPS de COF TpBpy. (b) C 1s. (c) N 1s. (d) O 1s.	56
C.1.	Fotografía del proceso adsorción/reducción del COF TpBpy.	58
C.2.	Fotografía del contaminante (3 y 5 ppm) con su indicador (difenilcarbazida).	58
C.3.	Metodología de las muestras para SEM/EDS.	59
D.1.	(a) Absorción de 1ppm en 240 min. (b) Absorción de 2ppm en 240 min. (c) Absorción de 3ppm en 240 min. (d) Absorción de 4ppm en 240 min. (e) Absorción de 5ppm en 240 min.	61
D.2.	Espectros y cinética de adsorción, 2° ronda.	62
D.3.	Espectros y cinética de adsorción, 3° ronda.	62
D.4.	(a) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=3. (b) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=7. (b) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=11. Primera ronda.	63
D.5.	(a) Reducción Cr(VI) 3ppm, 1° experiencia. (b) Reducción Cr(VI) 3ppm, 2° experiencia. (b) Cinética de reducción y desviación estándar, 3ppm.	64
D.6.	(a) Reducción Cr(VI) 5ppm, 1° experiencia. (b) Reducción Cr(VI) 5ppm, 2° experiencia. (b) Cinética de reducción y desviación estándar, 5ppm.	65

Capítulo 1

Introducción

En conjunto con el avance de la sociedad, los científicos se han inspirado en ella para crear materiales con estructuras complejas que puedan realizar funciones avanzadas a favor de las problemáticas ambientales que ocurren en la actualidad, por ejemplo, la contaminación a recursos hídricos. Estos materiales tienden a imitar estructuras naturales donde se ha explorado una variedad de arquitecturas químicas conectando diversas unidades de construcción mediante distintas estrategias. Las investigaciones han dado como resultado diferentes clases de materiales porosos, donde la formación de estructuras que se ha llevado a cabo hasta ahora depende de reacciones de acoplamiento irreversibles que pueden inducir al desorden estructural que disminuyan la eficiencia de los procesos [1]. Debido a esto es que resulta necesaria la investigación de nuevos materiales con porosidad permanente, con estructuras ordenadas y de alta cristalinidad, como lo son las redes orgánicas covalentes (COFs, en inglés, *Covalent Organic Frameworks*) sintetizadas por el profesor Yaghi. Dichos materiales tienen ventajas tales como baja densidad, gran área superficial, porosidad altamente regular, tamaño de poro ajustable y excelente estabilidad térmica. Estas propiedades los hacen ser candidatos ideales para aplicaciones como sensores químicos, catálisis, almacenamiento de gases, adsorción de gases, fotocatalizadores, etc. [2]

En concreto, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea es una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Esto se debe a que, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Además, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental dado que el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible [3].

Como se mencionó anteriormente, debido a que los COFs son estructuras robustas con una elevada área superficial, pueden ser utilizados como fotocatalizadores. Cabe destacar que, durante un proceso fotocatalítico, los COFs no presentan consecuencias secundarias en su uso [3]. Es por ello, que el desarrollo de esta investigación se basa en medir su rendimiento

bajo el proceso de fotocatalisis ante la reducción de cromo hexavalente, Cr(VI), el cual es un metal pesado ampliamente utilizado en la industria y vertido a las fuentes hídricas, lo que conlleva a un problema ambiental.

1.1. Redes orgánicas covalentes (COFs)

Las redes orgánicas covalentes (COFs, en inglés *Covalent Organic Frameworks*) pertenecen a una familia importante de los polímeros orgánicos porosos. Los COFs son capaces de formar redes cristalinas en dos (2D) y tres (3D) dimensiones, a partir de elementos ligeros, principalmente boro (B), carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O), los que se unen por medio de enlaces covalentes (tales como B-O, C-N y B-N). A través de la química reticular los COFs son capaces de formar estructuras robustas. Por ejemplo, tal y como se observa en la Figura 1.1, dependiendo de los bloques de construcción seleccionados se pueden formar distintos tipos de estructuras con diferentes grupos funcionales y tamaños de poro. Los COFs presentan características tales como baja densidad (aproximadamente $0,17 \text{ gr/cm}^3$ [2]), alta estabilidad térmica (aproximadamente 600°C) [4], elevada área superficial (aproximadamente $2000 \text{ m}^2/\text{g}$) [4], porosidad permanente, y tamaño de poro grande y ajustable lo que le permite acelerar la difusión de los reactivos y la desorción de productos promoviendo mayor rendimiento y selectividad para aplicaciones catalíticas. [2]

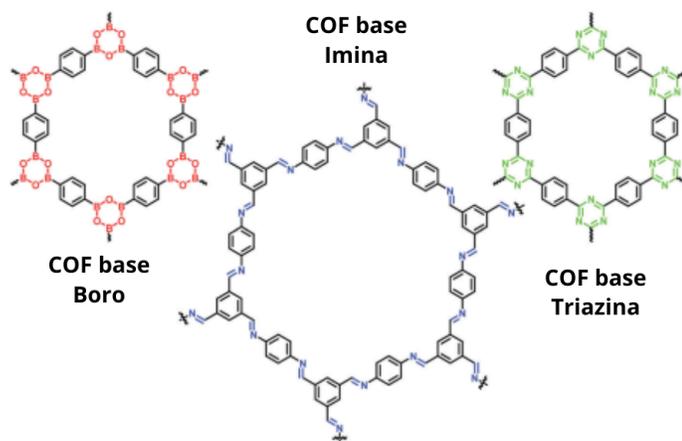


Figura 1.1: Ejemplos de COFs en base a boro, iminas y triazinas respectivamente. Adaptada de [2]

Dada estas propiedades, los COFs se han explorado en numerosas aplicaciones basadas en adsorción y almacenamientos de gas y energía, pero según la literatura se pueden explorar como materiales para el soporte catalítico, como catalizadores libres de metales, pueden estar soportados en distintos materiales y se pueden usar para la eliminación de contaminantes orgánicos [2].

Desde un punto de vista químico, los COFs son únicos porque sus estructuras y poros son

totalmente prediseñables. Desde una perspectiva física, ofrecen una plataforma para realizar estudios mecánicos donde los espacios confinados desencadenan interacciones con excitones, electrones, huecos, espines, iones y moléculas. Mientras que, desde una perspectiva de la ciencia de los materiales, los COFs se pueden diseñar en tres niveles distintos: diseño de poros, diseño estructural y el diseño complementario de poros y estructura [5]. Por otro lado, la geometría que posean los bloques de construcción de los COFs, definirá la dimensionalidad de los mismos, ya sea 2D o 3D.

En los COFs 2D, los bloques de construcción se enlazan mediante enlaces covalentes formando capas de espesor atómico que se apilan de manera superpuestas a través de interacciones π - π entre las capas, las que se permiten que las capas adopten una estructura 3D, similar a la estructura que adopta el grafeno en el grafito [6]. Su diversidad estructural los dota de propiedades fisicoquímicas variables, como áreas superficiales elevadas, abundantes sitios activos, rápida transferencia electrón/portador, y pequeños volúmenes de poros, lo que restringe su potencial de adsorción de gas. Por el contrario, los COFs 3D están conectados covalentemente y dispuestos tridimensionalmente en redes extendidas, donde la cristalinidad del sistema es casi exclusivamente resultado del orden impuesto por el enlace. Es decir, no solo poseen áreas de superficie altas, si no también que densidades muy bajas, siendo candidatos ideales para la separación y/o el almacenamiento de gases [7]. En la Figura 1.2 se puede apreciar un ejemplo de ambas dimensiones.

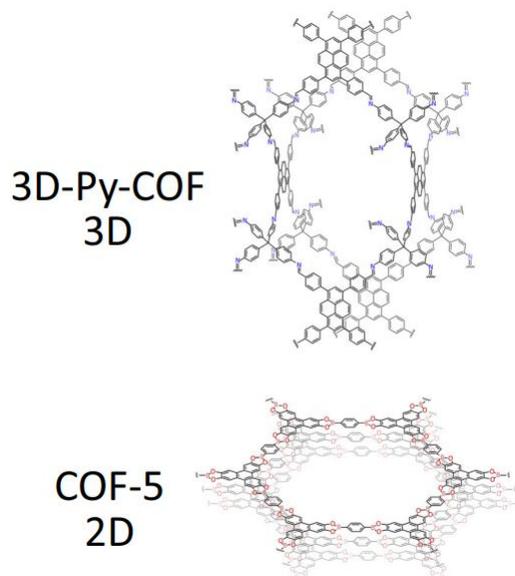


Figura 1.2: Ejemplos de COFs en 3D y 2D [9].

Los COFs se sintetizaron por primera vez (COF-1 y COF-5) por el profesor Omar Yaghi en el año 2005 [3] mediante la química reticular, la cual ya estaba previamente establecida en la síntesis de las redes metálicas orgánicas (MOFs, en inglés *Metal Organic Frameworks*). A diferencia de los COFs, los MOFs son estructuras cristalinas porosas que se forman por

una unión reversible de enlaces de coordinación entre metales y ligandos, lo que les da una menor estabilidad que los COFs, los cuales se forman a partir de enlaces covalentes [8].

Como ejemplo representativo, el COF-1, se diseñó y sintetizó por la autocondensación del ácido 1,4- bencenoborónico (BDBA), basándose en la deshidratación molecular para formar conexiones de boroxina de seis miembros. Este COF, posee una estructura tipo grafito de láminas apiladas con un diámetro de poro hexagonal de 15Å y un área superficial (BET, en inglés *Brunauer-Emmett-Teller*) de 711 m^2/gr . La reacción debe realizarse en condiciones de atmósfera inerte para que el equilibrio del agua garantice la reversibilidad de los enlaces en la formación del COF-1. Posteriormente, se realizó la condensación por deshidratación del 2,3,6,7,10,11 – *hexahidroxitriifenileno* (HHTP) y BDBA, lo cual resulta en la formación del COF-5 en capas con anillos de cinco miembros (BO_2C_2). [3]

1.1.1. Topología

Para diseñar los COFs, se puede utilizar un diagrama de topología, el cual se basa en la coincidencia geométrica de los bloques de construcción con el fin de dirigir la formación de estructuras poligonales con un tamaño de poro predeterminado. Los polígonos consisten en unidades de enlace y nudo con formas específicas, rígidas y que se basan según la cantidad de enlaces y la longitud que pueden formar para controlar el tamaño de los poros [5].

En un principio, el número de sustituyentes presentes en las subunidades definirán la forma del polígono que adopten las redes. A pesar de la infinidad de combinaciones que presentan, la cantidad de formas posibles es un número definido. [6]

De acuerdo con la Figura 1.3, la clasificación de las topologías se divide de acuerdo con una notación de simetría simplificada, la cual corresponde a la simetría en la que se direccionan los grupos que van a reaccionar para formar el enlace entre las distintas subunidades (C_2, C_3, C_4, C_6 y T_d). En el caso de las estructuras 2D, las formas de polígonos que se han desarrollado hasta ahora incluyen estructuras hexagonales, tetragonales, rómbicas, kagome y trigonales, y las subunidades se pueden clasificar como unidades simétricas C_2, C_3, C_4 y C_6 en función de la simetría direccional.

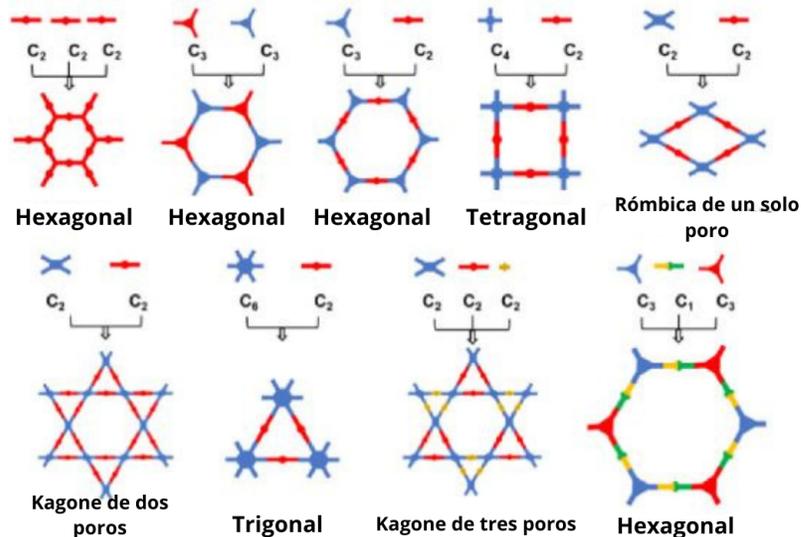


Figura 1.3: Diagramas de topología para diseñar COF 2D. Adaptada de [1]

Los COFs hexagonales se forman a partir de la combinación entre subunidades con simetría C_2 y C_3 , o la autocondensación de ellas mismas ($C_2+C_2+C_2$ y C_3+C_3). Por otro lado, los COFs tetragonales poseen una conjugación π extendida basada en combinación de subunidades C_2 y C_4 . Los COFs trigonales, son estructuras construidas con nudos simétricos C_6 y enlazadores simétricos C_2 . Finalmente, la coincidencia geométrica entre los vértices C_2 y enlazadores C_2 producen dos estructuras diferentes: rómbicas de un solo poro y kagone de dos tipos de poro. [6]

Por otro lado, los COFs 3D basan su topología en base a la unión entre subunidades no planas, en su mayor parte tetraédricas (T_d). Producto de la mayor disponibilidad de subunidades T_d , los COFs 3D forman estructuras tipo diamante, además de estructuras tipo nitruro de carbono (ctn) y boracita (bor), las que corresponden a topología tetraédricas distorsionadas [10]. Dada su estructura interconectada, los COFs 3D poseen elevadas superficies específicas, alta porosidad y muy bajas densidades, siendo grandes candidatos para la separación y/o el almacenamiento de gases.

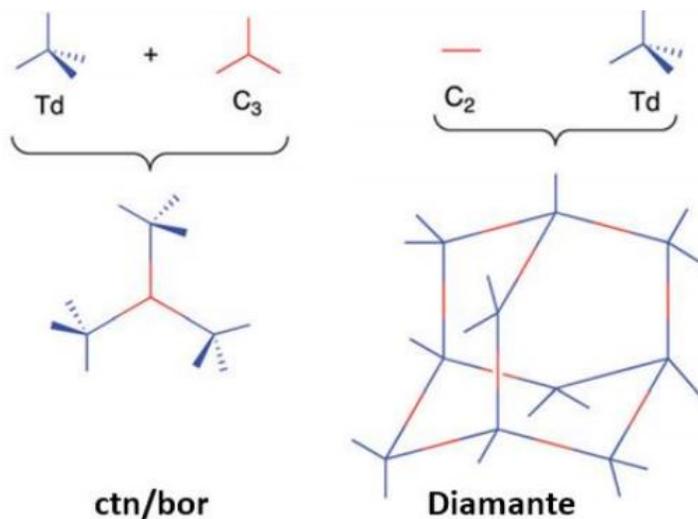


Figura 1.4: Diagramas de topología para diseñar COF 3D [11].

1.1.2. Tipos de enlace

Además de poder determinar la topología de los COFs, es sumamente importante incluir el tipo de reacción que se utilizará en su síntesis. La química orgánica ofrece una infinidad de combinaciones posibles en las que se pueden formar distintos tipos de enlaces covalentes. En la Figura 1.5 se ilustran las reacciones orgánicas más utilizadas para el diseño de los COFs. Cabe destacar que la correcta formación del enlace es crucial para evitar defectos, donde las reacciones reversibles son las encargadas de producir redes cristalinas que distinguen a los COFs de otros polímeros porosos amorfos. Los COFs se pueden sintetizar usando reacciones reversibles que permiten la polimerización, cristalización y corrección de defectos de manera simultánea. Por otro lado, las reacciones reversibles han sido desarrolladas para la formación de COFs que tienen conexiones que incluyen boro (por ejemplo, éster de boronato, boroxina y borazina), conexiones que contienen nitrógeno (por ejemplo, imina, hidrazona, azina, escuaraína fenazina, triazina e imida), y una conexión de dos etapas que combina el boronato, enlace éster y el enlace imina en un COF a través de una reacción. [5]

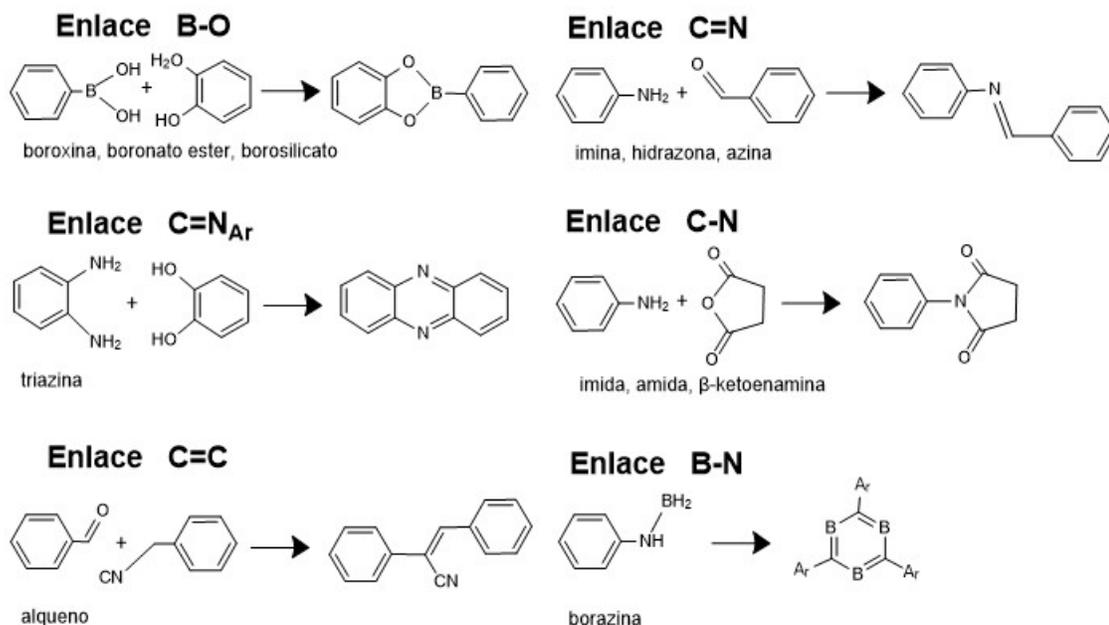


Figura 1.5: Condensaciones de tipos de enlaces ampliamente utilizados para sintetizar COFs. Adaptada de [1]

Uno de los primeros ejemplos que son reportados en la literatura es la síntesis de COFs en base a esteres borónicos (C-B-O) mediante la reacción de condensación. Principalmente se caracterizan por tener baja densidad, alta área superficial específica y suelen presentar un gran éxito en su preparación, debido a la variedad de estrategias de síntesis que se pueden emplear. Sin embargo, la presencia de orbitales libres en los átomos de boro los vuelve propensos a su hidrólisis convirtiéndolos en estructuras inestables en el agua, alcoholes o medios ácidos. [3]

Los COFs basados en azinas y triazinas (CTFs, en inglés *Covalent triazine-based frameworks*) suelen poseer una baja cristalinidad, pero una excelente estabilidad térmica y química y altas áreas superficiales específicas. Por un lado, los CTFs poseen una estabilidad superior en comparación con los COFs que contienen boro, pero debido a las duras condiciones sintéticas que frecuentemente se involucran en su síntesis, como son la alta temperatura, suele estar limitada a su aplicabilidad. Mientras que los COFs basados en azinas posee diferencias significativas en la capacidad de producción de hidrógeno fotocatalítico. [3]

Una de las familias de COFs más estudiadas, debido a la variedad de reacciones reversibles, son las que poseen enlaces imina (C=N). La formación de este enlace se considera ideal por su reversibilidad, rentabilidad y alto rendimiento, entregando versatilidad en síntesis orgánica. Este tipo de estructuras son similares a los COFs de éster borónico pero con mayor estabilidad al agua. Además de tener un gran potencial para construir sistemas con enlaces π -conjugados a través de las láminas de COF. En general, la reacción de formación de las iminas tiene lugar por condensación entre un aldehído y una amina para dar lugar al producto conocido como una base de Schiff [3], representado en la Figura 1.6.

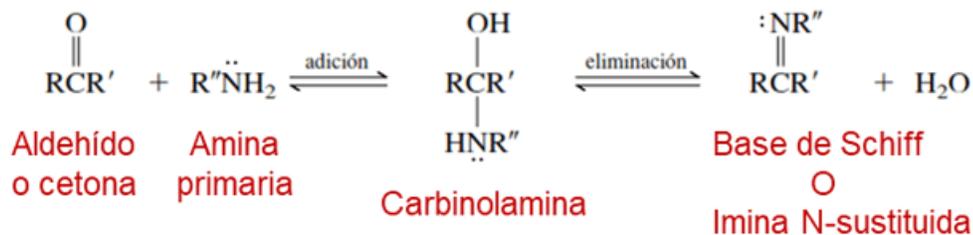


Figura 1.6: Reacción de condensación entre un aldehído o cetona y una amina para la formación de una base de Schiff. [12]

La producción de COFs estables se ha logrado mediante la introducción de enlaces imina a partir de la condensación de aldehídos y aminas, y la introducción de hidrazonas, azinas e imidas. En particular, se ha mejorado la estabilidad química con la síntesis de β -cetoenaminas a partir de 1,3,5-triformilfloroglucicol (TP) y aminas primarias, mediante tautomerización irreversible enol-ceto, creando redes robustas que resisten ácidos y bases fuertes. [5]

Dentro de las principales observaciones en la química de los COFs se encuentra que cuanto más fácilmente reversible sea una química de enlace, más cristalinas serán las estructuras formadas a partir de ella. Por lo tanto, al ser más reversibles proporcionan una corrección dinámica de errores. Además, se establece una relación inversa entre la facilidad de cristalización y la estabilidad química del material resultante. Sin embargo, el ajuste de interacciones de apilamiento no covalente en COF 2D, la combinación de reacciones de condensación altamente reversible con tautomerización o ciclización *in situ* y motivos de enlaces altamente direccional, han llevado a mejoras en la estabilidad química de los COFs sin afectar a su cristalinidad. [9]

1.1.3. Métodos de síntesis en bases de Schiff

Dada la cantidad de combinaciones de reacciones que poseen los COFs, es de suma importancia la metodología de síntesis que se use con el fin de producir materiales de alta cristalinidad y porosidad. En particular, la química de bases de Schiff es utilizada en la síntesis de COFs como una nueva clase de materiales con múltiples aplicaciones, principalmente producto a su estabilidad en distintos medios. Dichos materiales presentan características como:

- Se preparan a partir de diversas condiciones experimentales, incluyendo reacciones que se llevan a cabo a temperatura ambiente.
- Gran variedad de precursores moleculares utilizados.
- Pueden ser procesados y depositados sobre varios sustratos para la obtención de materiales en la nanoescala (2D).
- Muestran mejor estabilidad química frente a otros COFs.

- Poseen variedad de propiedades fisicoquímicas interesantes lo que los lleva a tener potenciales aplicaciones.

Dentro de la síntesis de bases de Schiff, la más común es la utilización del método solvotermal. Existiendo además otros métodos como el solvotermal asistido con microondas, métodos mecanoquímicos, o métodos ionotermiales. Los distintos métodos, proporcionan a los COFs distintas velocidades de reacción y condiciones de formación que afectan las propiedades finales que pueden presentar cada uno de ellos.

- **Método solvotermal:** Es el método de síntesis de COF más común, donde la reacción se lleva a cabo bajo calentamiento de una mezcla de monómeros disueltos en una combinación de disolventes seleccionados a 80–120°C en un tubo Pyrex sellado durante 3–7 días. La presión y temperatura del sistema de reacción afectan significativamente el resultado de la reacción, como es su reversibilidad, la cristalinidad y la porosidad, con un tiempo de reacción entre 48 y 72 horas. Dentro de los COFs en bases de Schiff, las combinaciones de solventes utilizados para llevar a cabo la condensación de iminas han sido las soluciones dioxano:ácido acético de 3 M (1:2) y dimetil acetona:orto-diclorobenceno:ácido acético de 6 M (4:2:1). Esta selección de solventes es crucial para mejorar la solubilidad del monómero, donde las mezclas de ellos pueden ser utilizadas para mediar la difusión en la solución, acelerando así la nucleación del COF. Además, el sellado en ambiente asegura que el agua esté disponible durante la reacción, mejorando el crecimiento cristalino de los COFs. [1]

Un ejemplo de este método corresponde a la síntesis del COF TpBpy, llevada a cabo por la reacción de base de Schiff entre triformilfloroglucinol (Tp) y la 2,2' – *diamina* – 5,5 – *bipiridina* (Bpy) que se puede ver en la Figura 1.7. También, se utiliza *N,N'* – *dimetilacetamida* y *o* – *diclorobenceno* como solventes y ácido acético como catalizador. [6]

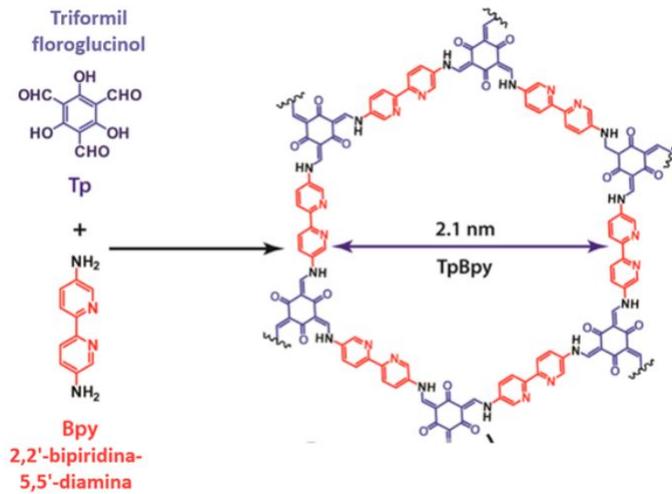


Figura 1.7: Reacción de base de Schiff para la formación del COF TpBpy. [6]

- **Síntesis con microondas:** Este método se ha explorado como alternativa al método solvotermal por su capacidad de disminuir los tiempos de reacción, capacidad de monitorear los comportamientos de fases, controlar la temperatura y presión y obtener productos más limpios.

Uno de los ejemplos de uso de este método es la síntesis de COF-5 basado en la formación de enlaces con boro, que mediante irradiación de microondas con agitación a 100°C y con una potencia de 200 W durante 20 minutos, resultó ser 200 veces más rápido que la síntesis solvotérmica, la cual requería de 72 horas. Además, este método de síntesis mejoró el área superficial mediante la eliminación de impurezas. [1]

Los COFs en bases de Schiff, en particular, del tipo ceto-enamina, se han sintetizado mediante la utilización de microondas. Uno de estos corresponde al COF TpPa que se puede apreciar en la Figura 1.8, el cual fue sintetizado bajo condiciones solvotermiales y microondas durante 1 hora, presentando un área superficial de $724 \text{ m}^2/\text{g}$, es decir, un 35 % mayor al método solvotermal el cual presentó un rendimiento del 8%. [6]

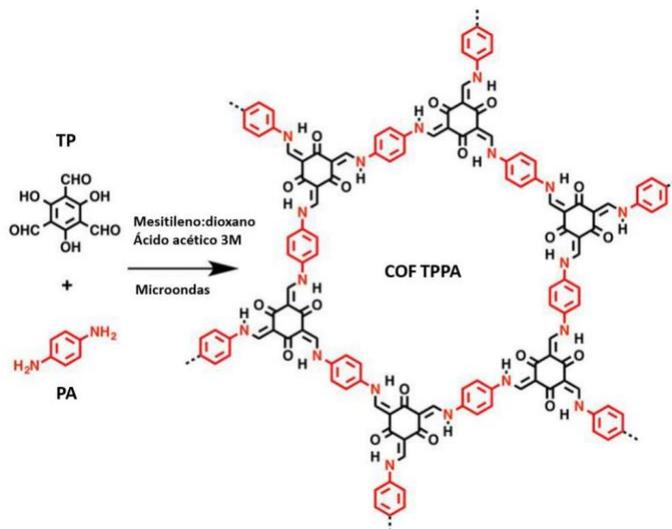


Figura 1.8: Reacción de síntesis para la formación del COF-TpPa, utilizando un método solvotermal asistido con microondas. [6]

- **Método mecanoquímico:** Este es uno de los métodos de síntesis menos desarrollados en el área de los materiales, sin embargo, tiene un gran potencial con respecto a la simplicidad de los diseños de reacción y una mayor eficiencia energética. Su mayor ventaja es que se trata de un método amigable con el medioambiente debido a que disminuye sus residuos y usa menos solventes dañinos. El proceso típico de este método consta de mezclar los reactivos requeridos y el solvente en un mortero o en un molino de bolas [14]. Por ejemplo, se ha sintetizado el COF a partir de triformilfloroglucinol mediante la utilización de un mortero en poco tiempo (45 min.) a temperatura ambiente y sin la utilización de solventes. Esta síntesis ofrece una exfoliación de las capas en la estructura del COF y disminuye la superficie específica dado que se forman poros más pequeños y que presenta baja adsorción de gases de nitrógeno. [6]
- **Síntesis ionotermal:** En este método se utiliza una sal fundida o un líquido iónico como disolvente y catalizador para formar sólidos a alta temperatura (aprox. 400°C), presión ambiente y recuperar los solventes sin pérdida de la actividad [14]. Por lo tanto, los líquidos iónicos se han presentados como buenas alternativas verdes a los solventes utilizados [6].

En relación con las bases de Schiff, un COF 2D con enlaces ceto-enamina se ha sintetizado mediante un procedimiento ionotermal, utilizando un líquido iónico compuesto en base a imidazol, el cual actúa como solvente y catalizador a la vez. El procedimiento se puede observar en la Figura 1.9. Una de las ventajas que presenta el uso de los líquidos iónicos es su alto nivel de recuperación y reutilización, permitiendo su uso repetitivo para la misma síntesis. [15]

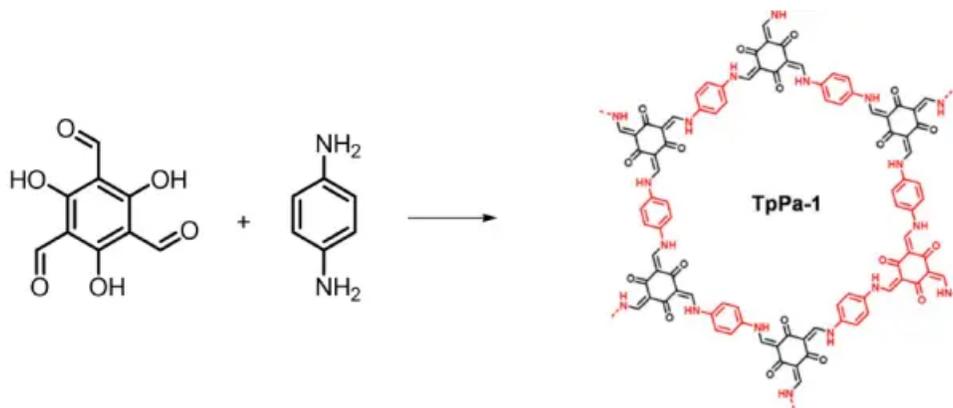


Figura 1.9: Síntesis ionotermal del COF TFP-PA mediante la utilización de líquido iónico como solvente y catalizador. [16]

1.2. Fotocatálisis

La palabra "fotocatálisis" es de origen griego e incluye dos términos, "foto", que es derivado de 'phos' y tiene por significado luz, y "catalisis" derivado de 'katalyo' y tiene por significado romper o descomponer. Estos dos términos están relacionados con los fotones y con el proceso en el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, respectivamente. [17]

La fotocatálisis es un método de captura de energía solar donde los electrones de la banda de valencia (BV) o HOMO (en inglés, *highest occupied molecular orbital*) del semiconductor son excitados por fotones hacia la banda de conducción (BC) o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) y, por lo tanto, genera movilidad de cargas (electrones y huecos), los que pueden conducir a la reacción redox con los aceptores y donantes de electrones circundantes, lo anterior se le denomina "Etapa de fotoexcitación del semiconductor". Cabe destacar (ver Figura 1.10) que entre ambas bandas, la BV que se encuentran los electrones y en la BC que están los orbitales, existe una banda prohibida (en inglés, *band gap*), representada por E_g . Al tener una energía de fotones mayor a la banda prohibida, se crean pares de electrones (e^-) y huecos (h^+) en el fotocatalizador que migran a la superficie [3]. Estos huecos dependen del pH y tienen potenciales electroquímicos positivos y altos (12-13,5 V).



Figura 1.10: Esquema para representar las bandas de energía. a) aislantes: cuando E_g es mayor a 4 eV. b) conductor: cuando E_g es igual a 0 eV. c) semiconductor: cuando E_g es menor a 4 eV. [19]

El valor del pH es un parámetro importante debido a la actividad fotocatalítica que tiene lugar en la superficie de los fotocatalizadores, dado que en una solución acuosa afecta su carga superficial y el potencial de oxidación de la BV. Según la Ley de Nernst, al variar el pH de la solución, las energías de la BV y BC se desplazan en 0,059 V por unidad de pH (a condiciones normales de temperatura y presión), lo que produce que los electrones de la BV se vuelvan más potentes y los huecos de la BC se vuelvan menos potentes a un pH más alto, produciendo que el potencial sea suficientemente positivo para generar radicales hidroxilo (OH^-) de moléculas de agua adsorbidas en la superficie de los fotocatalizadores semiconductores. [17]

Uno de los aspectos relevantes de la fotocatalisis es su fotocatalizador, el que puede actuar tanto de oxidante, como de reductor, dependiendo de sus estados de oxidación y de la posición en la que se encuentre la banda de conducción y de valencia del semiconductor y del sustrato.

El mecanismo de fotocatalisis basado en semiconductores consta de (ver Figura 1.11) [17]:

- La energía lumínica se hace incidir sobre el semiconductor. Si la energía de la luz incidente es equivalente a la energía de la banda prohibida (E_g) del semiconductor, el electrón se excitará desde la BV a BC.
- Lo anterior produce huecos (h^+) en la BV del semiconductor que pueden oxidar las moléculas donantes en su centro catalítico. Por otro lado, se producen electrones excitados (e^-) en la BC los que pueden sufrir reacción de reducción en su centro catalítico.

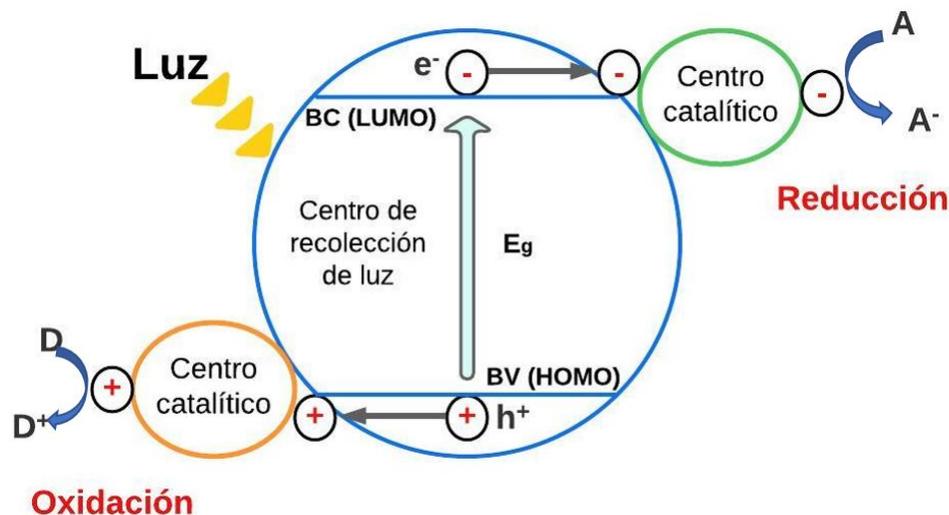


Figura 1.11: Reacción de óxido-reducción en la superficie del semiconductor. Adaptada de [17]

Cabe destacar que los electrones fotogenerados pueden reaccionar con O_2 reduciéndolo a radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$), mientras que los huecos (h^+) pueden reaccionar con agua, oxidándola para producir radicales hidroxilo ($\cdot OH$), los cuales son responsables de la descomposición de los contaminantes orgánicos. [17]

Dentro de este mecanismo de fotocatalísis, existe:

Mecanismo de oxidación: La superficie de un fotocatalizador semiconductor contiene agua, que se conoce como "agua absorbida". Cuando ésta se oxida por huecos positivos, genera los radicales hidroxilo (OH^-), los que tienen un fuerte poder oxidativo, por lo que reaccionan con la materia orgánica descomponiéndola.

Mecanismo de reducción: La reducción del oxígeno (O_2) contenido en el aire, ocurre como una reacción de emparejamiento. Como el O_2 es altamente reducible, tiene como resultado la generación de $O_2^{\cdot-}$, el que reacciona con el intermedio de la reacción oxidativa formando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y luego H_2O , con el fin de reducir la tasa de recombinación de portadores de carga.

Un fotocatalizador es un material que aumenta la velocidad de reacción al ser expuesto a radiación con una longitud de onda adecuada y sin estar involucrado en las reacciones químicas. Cabe destacar, que todos los fotocatalizadores son semiconductores y entre los más tradicionales se encuentran los semiconductores inorgánicos, por ejemplo: dióxido de titanio (TiO_2), sulfuro de cadmio (CdS), óxido de zinc (ZnO) y fosfato de plata (Ag_3PO_4) [3]. Además, los fotocatalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos, dependiendo si son solubles en la mezcla de reacción o no, por ejemplo, entre los homogéneos se encuentran los compuestos orgánicos y complejos organometálicos, mientras que semiconductores inorgánicos como óxidos de titanio o zinc, semiconductores de naturaleza orgánica, MOFs y COFs, se han utilizado como fotocatalizadores en sistemas heterogéneos [18]. Cabe destacar que la fotocatalísis

heterogénea se considera como una tecnología verde porque brinda la posibilidad de usar radiación solar como fuente primaria de energía para activar el proceso, permitiendo con ello la remoción de diferentes contaminantes, especialmente compuestos orgánicos, conservación y almacenamiento de energía, auto-limpieza, purificación de aire y tratamiento de aguas.

1.3. COFs en fotocátalisis

Debido a la creciente demanda energética y la contaminación ambiental que genera el uso de combustibles fósiles, se requiere con urgencia encontrar fuentes de energía limpias y renovables. En estos años, la fotocátalisis que utiliza la energía solar para la producción de combustibles, como la evolución de hidrógeno y la producción de hidrocarburos o la degradación de contaminantes ambientales, ha mostrado un gran potencial para lograr este objetivo. Entre los diversos fotocatalizadores, los COF son muy atractivos debido a su excelente capacidad estructural, porosidad inherente y buena actividad lo que los ha llevado a estudiar su rendimiento como fotocatalizadores. Los COFs se han utilizado en el área de catálisis heterogénea, almacenamiento y separación de gases, y almacenamiento de energía. [3]

Dentro de sus principales características, los COFs presentan diversas ventajas en fotocátalisis, como son: su capacidad de diseño estructural, lo que les permite formar estructuras específicas con propiedades especiales relacionadas con las reacciones fotocatalíticas, como es una excelente absorción de luz, y separación y transferencia rápida de huecos y de electrones. La gran superficie del material enriquece los sitios catalíticos accesibles, y su estructura altamente cristalina y porosa favorece el transporte de carga acelerado hacia la superficie y disminuye la posibilidad de atrapamiento. Los COFs debido a sus enlaces covalentes fuertes muestran una alta estabilidad química y térmica, y las unidades fotoactivas fijadas en la red pueden evitar la fotocorrosión, mejorando la vida útil de los estados oxidados. Además, la extensión de la estructura conjugada tanto en el plano como en la dirección de apilamiento permiten una alta movilidad del portador de carga, otorgando una rápida respuesta a la fotoexcitación en comparación a otros materiales como las redes metal-orgánicas (MOFs). [3]

Estas características otorgan a los COFs un gran potencial en la conversión de energía fotocatalítica y la remediación ambiental, igualando e incluso superando a los MOFs y los semiconductores fotocatalíticos convencionales. Los COFs como plataforma flexible, muestran aplicaciones prometedoras en fotocátalisis, por lo que se han desarrollado varias estrategias para mejorar su actividad basadas en COFs prístino (es decir, sin centros metálicos o cocatalizadores de complejos metálicos) y COFs modificados (con centros metálicos o cocatalizadores de complejos metálicos). Para aumentar la absorción de luz visible y disminuir la recombinación de electrones y huecos fotogenerados, la forma más directa radica en la incorporación elaborada de bloques de construcción funcionales para modular las características ópticas y eléctricas de los COFs. Las propiedades físicas y químicas de los COFs se pueden cambiar

mediante la selección de componentes básicos, lo que permite el control de su estructura de banda prohibida a nivel molecular. [3]

Actualmente se ha encontrado que una variedad de COFs fotoactivos, son catalizadores efectivos utilizados en la división del agua, la fotodegradación de contaminantes orgánicos, reducción de CO_2 y síntesis orgánica, todo eso debido a su robustez, y sus excelentes propiedades de recolección de luz, de las estructuras de red porosa y elevada área superficial [14].

1.3.1. Fotodegradación de contaminantes

Los contaminantes orgánicos, como colorantes, antibióticos y fertilizantes, son uno de los componentes que más se degradan. La fotocatalisis que utiliza la energía solar más abundante es una tecnología ambientalmente sostenible y eficaz para la descomposición de contaminantes orgánicos en moléculas no tóxicas (como CO_2 y H_2O) completamente [14]. Además, para llevar a cabo la degradación se necesita de un material adecuado que sea químicamente estable y no induzca contaminación secundaria. Los COFs son un candidato ideal dado que permiten la integración de sitios funcionales específicos en las paredes de los poros para atrapar moléculas, lo que les da la ventaja de eliminar los contaminantes ambientales [20]. A diferencia de los COF 3D, se han utilizado más COF 2D como fotocatalizadores debido al ordenamiento que puede facilitar el transporte del portador de carga a lo largo de la dirección de apilamiento y además es más fácil de preparar. [14]

Cuando la energía fotónica es mayor o igual a la banda prohibida del fotocatalizador COF, se producen y separan los pares $e^- - h^+$ (electrón-hueco). El electrón (e^-) fotogenerado en la banda de conducción (BC) podría ser capturado por el O_2 adsorbido para generar un radical superóxido aniónico (O_2^-), que luego reacciona con H^+ para generar radicales hidroxilos ($\cdot OH$). La fuerte capacidad oxidante del O_2^- generado y $\cdot OH$ puede degradar eficientemente los contaminantes orgánicos. Simultáneamente, el hueco (h^+) puede escapar fácilmente del fotocatalizador para capturar contaminantes u oxidar el agua, lo que resulta en una separación de carga efectiva. Los contaminantes se adsorben primero en la superficie en la que ocurre reacciones de óxido-reducción (redox), mientras los productos son desorbidos de la superficie y transportados de regreso a la solución. [20]

1.3.2. Cromo (Cr)

El cromo (VI) o cromo hexavalente es un metal pesado ampliamente utilizado a nivel industrial y vertido comúnmente de manera directa a fuentes hídricas, lo que conlleva a un deterioro de las mismas y por lo tanto a un verdadero problema ambiental y de salud. Es inodoro e insípido, y se puede encontrar naturalmente en rocas, suelo y plantas. En particular, en el cromo hexavalente los iones metálicos tienen tiempos de vida infinitos, ya que

dentro de la cadena trófica pueden acumularse hasta niveles de concentraciones tóxicos. [21]

El cromo (VI) es un contaminante frecuente en aguas residuales por lo que uno de los procesos de su tratamiento es la fotocatalisis para su fotodegradación por medio de procesos de óxido-reducción activados por energía radiante (luz visible o UV) y para lograr acelerar el proceso se necesita el uso de un material que hasta la actualidad han sido los materiales MOFs, zeolitas y carbón activado (AC) bajo ondas de microondas. Este último material es destacable porque es el más utilizado en la actualidad a nivel industrial.

Se han informado varias estrategias de modificación UV-visible a través de diversas rutas: (1) reduciendo la banda prohibida, (2) aumento del número de sitios reactivos, (3) mejorar la capacidad de adsorción de los iones objetivos, (4) aumentar la conductividad y (5) mejorar la movilidad de los electrones para la reducción de iones. Usando tales estrategias, la banda prohibida de la mayoría de los fotocatalizadores basados en MOFs y sus compuestos se redujo por debajo de 3,2 eV para lograr una alta eficacia en la reducción fotocatalítica bajo luz visible. Hasta la fecha, el potencial fotocatalítico de los MOFs frente a metales nocivos como el Cr(VI) se ha evaluado para la eficiencia de eliminación simplificada como una buena métrica de rendimiento, dando resultados positivos en comparación con el material fotocatalítico más común TiO_2 . [22]

Antes de realizar los experimentos de fotorreducción de Cr(VI) a Cr(III), es importante evaluar la cinética de adsorción y la capacidad de los fotocatalizadores MOFs para absorber iones Cr(VI) en condiciones de oscuridad. Este paso de caracterización inicial ayuda a identificar las condiciones experimentales de los experimentos de fotocatalisis. Cabe destacar que los iones de Cr(VI) solo son solubles en condiciones ácidas, por lo que se debe llevar al equilibrio y una vez que lo alcanza durante la etapa de adsorción, el proceso de fotocatalisis se activa mediante la iluminación. Además existen parámetros importantes para lograr la fotodegradación como la carga de los catalizadores, la concentración inicial de Cr(VI), la acidez/basicidad del medio acuoso, o la presencia de especies competidoras como aniones cloruro, sulfato o carbonato. Teniendo en cuenta los factores mencionados anteriormente, las dos posibles respuestas de los fotocatalizadores MOFs durante la fotorreducción de cromo se aprecian como: el MOF es capaz de fotorreducir eficientemente el Cr(VI) a Cr(III), pero debido a su insignificante capacidad para adsorber Cr(III), éste se libera al medio durante la fotocatalisis [22]. Por otro lado, en el caso del uso de carbón activado (AC), éste se considera como catalizador en la reacción para la remoción del Cr(VI) el cual se activa por medio de ondas de microondas con el fin de aumentar el porcentaje de remoción del Cr en menos tiempo [23], donde la principal desventaja frente al uso de COF se encuentra en el bajo vínculo con un proceso sustentable como lo es la fotocatalisis. Por último, en el caso del uso de zeolitas se tiene que al ponerlas en contacto con una solución preparada con sales de cromo Cr(III) y Cr(VI), siempre había una adsorción y retención preferencial del Cr(VI) respecto al Cr(III), la que aumentaba proporcionalmente al añadir el material. [24]

Por lo tanto, cabe destacar que la principal ventaja que presenta el uso de COFs sobre MOFs se asocia a su capacidad estructural por sus poros ajustables y a sus fuertes enlaces covalentes, lo que provoca que tengan una rápida respuesta a la fotoexcitación. Es decir, se espera un rendimiento mejor al proceso de fotocatalisis. Por otro lado, una de las principales ventajas que tiene el uso de COFs frente al carbón activado es el proceso con el que se lleva a cabo, en el caso del primer material se hace uso de una energía renovable lo que le da valor sostenible y beneficioso frente al proceso en el segundo material que se asocia a ondas de microondas, las que pueden provocar un deterioro al medio ambiente importante. Además, las zeolitas frente a los COFs poseen una gran desventaja vinculada con la moderada selectividad que presenta por el Cr(III) y lo que provoca que éste sea un efecto secundario del uso de este material.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo general

Estudio del comportamiento de un COF basado en bupiridina como fotocatalizador en presencia de cromo.

2.2. Objetivos específicos

1. Estudio del comportamiento del polímero en distintas condiciones de operación, en particular, concentración de contaminante, diferentes solventes y adsorbancia en diferentes longitudes de onda (técnica de luz); con el fin de determinar los parámetros óptimos donde se detecta un mayor desempeño del COF.
2. Estudiar el comportamiento fotocatalítico del COF en la foto-oxidación del cromo.

Capítulo 3

Metodología experimental

Con el fin de lograr los objetivos de estudio planteados, se lleva a cabo una serie de experimentos el cual se inicia con la síntesis del COF TpBpy y su posterior estudio como material fotocatalizador en el proceso de adsorción y reducción del cromo hexavalente.

3.1. Síntesis del COF

Para la síntesis del COF TpBpy debe ocurrir la reacción entre los monómeros bipyridina diamina (Bpy; IUPAC 2, 2' - *bipiridina* 5, 5' - *diamina*; peso molecular: 186 gr/mol) y triformilfloroglucinol (Tp; IUPAC: 2, 4, 6 - *trihidroxi* - 1, 3, 5 - *bencenotricarboaldehído*; peso molecular: 216 gr/mol), mediante el método solvotermal en horno utilizando como catalizador el ácido p-toluensulfónico (PTSA; IUPAC: ácido 4-metilbenceno-1-sulfónico, peso molecular: 172 gr/mol).

En un mortero de ágata se agregaron 125,96 mg (0,68 mmol) de bipyridina diamina (Bpy; IUPAC 2, 2' - *bipiridina* 5, 5' - *diamina*; peso molecular: 186 gr/mol) con 713,78 mg (4,15 mmol) de ácido p-toluensulfónico (PTSA; IUPAC: ácido 4-metilbenceno-1-sulfónico, peso molecular: 172 gr/mol) y se molieron durante 10 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se adicionan 189,76 mg (0,87 mmol) de triformilfloroglucinol (Tp; IUPAC: 2, 4, 6 - *trihidroxi* - 1, 3, 5 - *bencenotricarboaldehído*; peso molecular: 216 gr/mol) y se continua la molienda durante 15 minutos más. La mezcla se vierte en un vial junto con 500 μ L de agua desionizada y se deja reaccionar en el horno durante 5 h a 60°C y luego aumentando la temperatura a 90 °C por 10 h. Una vez terminado su proceso en el horno, se filtra y se deja agitando junto con N,N-Dimetilacetamida (DMAc) durante 1 semana a 1200 rpm para posteriormente lavarlo con DMAc y acetona en un sistema soxhlet durante aproximadamente 4 semanas. Ya finalizando el proceso de lavado, el COF se filtra al vacío utilizando papel filtro, se lava con acetona y se seca a 150°C por 24 h en una estufa de vacío. El sólido naranja-rojo obtenido se caracteriza en el orden mencionado a continuación.

- Espectroscopia infrarroja (FTIR, en inglés, *Fourier Transforms Infrared*

Spectroscopy): para detectar los enlaces en la estructura formada y así corroborar una síntesis efectiva. Para ello se utiliza aproximadamente 1 mg de COF TpBpy.

- **Difracción de rayos X (DRX)**: con el fin de determinar la cristalinidad. Se utiliza aproximadamente 30 mg de COF TpBpy.
- **Análisis de isoterma BET (Método de Brunauer-Emmett-Teller)**: para medir el área superficial y la distribución del tamaño de los poros en el material. Se utiliza aproximadamente 50 mg de COF TpBpy.
- **Análisis termogravimétrico (TGA, en inglés, *Thermal Gravimetric Analysis*)**: para establecer su rango de estabilidad térmica. Se utiliza aproximadamente 10 mg de COF TpBpy.
- **Espectroscopia UV-Vis y reflectancia difusa**: para observar cambios en sus propiedades luminiscentes y encontrar su banda prohibida (en inglés, *band gap*). Se utilizan aproximadamente 5 mg de COF TpBpy.
- **Microscopio de barrido electrónico (SEM, en inglés, *Scanning Electron Microscopy*) y Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, en inglés, *X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*)**: para observar su morfología y obtener una composición analítica de la muestra. Se utiliza aproximadamente 1 mg de COF TpBpy antes y después de la fase lumínica. Para la preparación de la muestra a analizar se realiza una limpieza con acetona del porta muestras al que se le coloca cinta de carbono y sobre ella el COF TpBpy en polvo. Previo al análisis se realiza un baño de oro de 8 nm de espesor.
- **Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, en inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*)**: para determinar el estado químico de los elementos en la superficie del material. Se utilizan aproximadamente 15 mg de COF TpBpy antes y después de la fase lumínica.

3.2. Fotocatálisis

Una vez sintetizado y caracterizado el COF TpBpy, se procede a comenzar los experimentos de fotocatálisis, el cual se divide en dos etapas, fase oscura y fase lumínica (ver Anexo C).

En primer lugar, se debe comenzar preparando la solución contaminante o solución madre que en este caso contendrá cromo hexavalente con una concentración de 50 ppm. Para ello, en un matraz de aforo de 100 mL se añaden 14,14 mg de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y 2 mL de agua destilada para disolver, luego se añaden 2 mL de ácido nítrico (HNO_3) con el fin de obtener un pH igual a 3 (para poder utilizar el indicador difenilzarbazida [25]) y

se completa el aforo con agua destilada. Ya obtenida la solución madre, se debe diluir hasta alcanzar concentraciones de 1,2,3,4,5 y 8 ppm, mediante la siguiente fórmula.

$$C_{sol.madre}(ppm) \cdot V_{sol.madre}(mL) = C_{sol.diluida}(ppm) \cdot V_{sol.diluida}(mL) \quad (3.1)$$

Por ejemplo, para una solución diluida de 1 ppm, la fórmula 3.1 quedaría como:

$$50ppm \cdot V_{sol.madre} = 1ppm \cdot 100mL$$

$$V_{sol.madre} = \frac{1ppm \cdot 100mL}{50ppm}$$

$$V_{sol.madre} = 2mL$$

Lo que quiere decir que para poder realizar una solución madre diluida a una concentración de 1 ppm debo añadir 2 mL de la solución madre y luego completar el aforo en un matraz de aforo de 100 mL con agua destilada. Cabe destacar que la Ecuación 3.1 y el procedimiento mencionado anteriormente se repite para todas las concentraciones a trabajar (1,2,3,4,5 y 8 ppm). Por lo tanto, una vez realizada la solución madre y las soluciones diluidas se puede comenzar los experimentos de fase oscura y posterior fase lumínica.

Por otro lado, en cada experiencia de fase oscura y fase lumínica para poder observar Cr^{+6} en el espectrofotómetro se debe realizar una solución que funciona como un indicador del cromo cambiando su color a un rosa intenso en el caso de alta presencia y rosa pálido en caso contrario (ver Anexo C). La solución del indicador difenilcarbazida se realiza en un vaso precipitado de 10 mL donde se añaden 5 mg de 1,5-difenilcarbazida y 1 mL de acetona para análisis. Luego, añadiendo 2 μ L de esta solución en las muestras (mencionado en Sección 3.2.1 y Sección 3.2.2) y dejando reaccionar durante 5 minutos, se comienza a hacer uso del equipo espectrofotómetro UV con su Software Spectra Manager, donde en primer lugar se hace un ajuste de parámetros para medir adsorbancia en una longitud de onda de 200 a 800 nm, luego se realiza "AutoZero" y "BaseLine" para poder hacer el análisis a las muestras de interés. Cuando ya están todos los pasos anteriores listos, se debe colocar en una cubeta de cuarzo (1 cm) el blanco que corresponde a agua destilada y en otra cubeta la muestra a estudiar que sería cromo hexavalente junto con su indicador (difenilcarbazida). Posteriormente se realiza el análisis "Sample" y se comienza a mostrar los espectros de adsorción que tiene la muestra, donde finalmente se hace "Analysis" para poder guardar sus resultados y lograr sus gráficas.

3.2.1. Fase oscura

Para el proceso de adsorción se debe partir realizando la preparación de la solución contaminante con el material adsorbente (COF TpBpy), donde en un vaso precipitado se añaden 5 mg de COF TpBpy y 25 mL de la solución diluida a trabajar (1,2,3,4,5 ppm), se deja agitando magnéticamente en oscuridad por 240 minutos sacando alicuotas de 0,7 mL en tubos

ependorf cada 30 minutos, las que se centrifugan durante 15 minutos con el fin de obtener la solución sin el material catalizador y extrayéndolas en otro tubo eppendorf para añadirle 2 μL de la solución de difenilcarbazida más acetona con el fin de estudiar su comportamiento en el espectrofotómetro el que se lleva a cabo siguiendo la metodología mencionada en la Sección 3.2.

Lo anterior se realiza con el fin de poder encontrar concentraciones objetivas de estudio y un tiempo en que se vea una adsorción óptima para poder realizar la fase lumínica, esto se lleva a cabo analizando un Q_t (cantidad de mg de contaminante adsorbido por gr de catalizador) en el tiempo de cada una de las concentraciones, guiándose por la Ley de Lambert-Beer que relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca adsorción (ver Anexo D.1).

Por otro lado, para poder analizar la estabilidad del COF TpBpy se debe realizar la desorción del material. Por lo tanto, en primer lugar, se realiza una fase de adsorción con un mínimo de 24 horas de agitación magnética utilizando la misma metodología mencionada con anterioridad (5 mg de COF TpBpy con 25 mL del contaminante), la idea del periodo prolongado de agitación es que el material pueda adsorber la mayor cantidad de contaminante posible. Ya cumplido el tiempo, se filtra al vacío el material (recuperando aproximadamente 4 mg del COF TpBpy), se lava con agua destilada y se coloca en un vaso precipitado de 25 mL junto con aproximadamente 25 mL de agua destilada. Con el fin de poder ver que tan estable es el material en su proceso de desorción y diferenciar su comportamiento es que se realiza el análisis a pH igual 3, 7 y 11, según la siguiente metodología:

- **pH = 3:** En un vaso precipitado de 25 mL se le añade el material filtrado (COF TpBpy), 24 mL de agua destilada y 3 gotas de 1 M de ácido nítrico (HNO_3). Luego se deja agitando magnéticamente en oscuridad durante 24 horas, extrayendo alicuotas de 0,7 mL en tubos eppendorf a los 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 1440 minutos. Se centrifugan las alicuotas a 10.000 rpm durante 15 minutos con el fin de obtener la solución sin el COF TpBpy y se extraen en otro tubo eppendorf donde se le añaden 2 μL del indicador difenilcarbazida más acetona y se realiza estudio de adsorbancia en el espectrofotómetro según la metodología mencionada en la Sección 3.2.
- **pH = 7:** En un vaso precipitado de 25 mL se le añade el material filtrado (COF TpBpy) y 25 mL de agua destilada. Luego se deja agitando magnéticamente en oscuridad durante 24 horas, extrayendo alicuotas de 0,7 mL en tubos eppendorf a los 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 1440 minutos. Se centrifugan las alicuotas a 10.000 rpm durante 15 minutos con el fin de obtener la solución sin el COF TpBpy y se extraen en otro tubo eppendorf donde se le añaden 2 μL del indicador difenilcarbazida más acetona y se realiza estudio de adsorbancia en el espectrofotómetro según la metodología mencionada en la Sección 3.2.
- **pH = 11:** En un vaso precipitado de 25 mL se le añade el material filtrado (COF

TpBpy), 24 mL de agua destilada y 1 gota de 10 M de hidróxido de sodio ($NaOH$). Luego se deja agitando magnéticamente en oscuridad durante 24 horas, extrayendo alicuotas de 0,7 mL en tubos eppendorf a los 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 1440 minutos. Se centrifugan las alicuotas a 10.000 rpm durante 15 minutos con el fin de obtener la solución sin el COF TpBpy y se extraen en otro tubo eppendorf donde se le añaden 2 μ L del indicador difenilcarbazida más acetona y se realiza estudio de adsorbancia en el espectrofotómetro según la metodología mencionada en la Sección 3.2.

3.2.2. Fase lumínica

Previo a comenzar la fase lumínica se experimentó bajo la concentración de 8 ppm una comparativa entre el funcionamiento de una Lámpara de Xenón con filtro 420 y un Simulador solar. Dicha comparación se realiza por estudios previos [27] que utilizaban la lámpara como método de reducción y no el simulador. Para esta experiencia, en un vaso precipitado se añaden 5 mg de COF y 25 mL de la solución diluida de 8 ppm y se deja agitando en la oscuridad aproximadamente 120 minutos para luego realizar la fase lumínica bajo lámpara de Xenón y de forma paralela en un simulador solar por aproximadamente 90 minutos. Las siguientes experiencias son desarrolladas todas bajo el simulador solar.

Con una previa fase oscura de aproximadamente 90 minutos para las concentraciones de 3 y 5 ppm, se espera poder observar cómo es el comportamiento del cromo hexavalente al enfrentarse a un simulador solar y calcular su eficiencia de remoción, R% (ver Anexo D.2) [26]. Por lo tanto, luego de la fase oscura de 90 minutos, se realiza una fase lumínica de 60 y 90 minutos para las concentraciones de 3 y 5 ppm respectivamente, donde se sacan alicuotas cada 10 minutos en tubos eppendorf. Se centrifugan las alicuotas a 10.000 rpm durante 15 minutos con el fin de obtener la solución sin el COF TpBpy y se extraen en otro tubo eppendorf donde se le añaden 2 μ L de la solución difenilcarbazida más acetona para poder medir en el espectrofotómetro su concentración de Cr^{+6} cuando finaliza su exposición al simulador, el que se lleva a cabo siguiendo la metodología mencionada en la Sección 3.2. Además de calcula su eficiencia de remoción, R% (ver Anexo D.2). [26]

Con la finalidad de distinguir la influencia que podría producir la cantidad de COF TpBpy en la adsorción/reducción del cromo, se realiza fase oscura y fase lumínica a 5ppm del contaminante con cantidad de COF TpBpy igual a 5, 10 y 15 mg. Para ello, en vasos precipitados se añaden cada cantidad mencionada del COF TpBpy y 25 mL de contaminante a 5 ppm. Se deja agitando en oscuridad durante 90 minutos y bajo el simulador solar 60 minutos, sacando alicuotas de 0,7 mL cada 10 minutos de expuesto a la luz en tubos eppendorf. Luego, se centrifugan las alicuotas a 10.000 rpm durante 15 minutos y se extrae en otro tubo eppendorf la solución sin el COF TpBpy, donde se le añaden 2 μ L de la solución difenilcarbazida más acetona para poder medir en el espectrofotómetro su concentración de Cr^{+6} siguiendo la metodología mencionada en la Sección 3.2.

Una vez terminada la fase oscura y fase lumínica, se procede a filtrar al vacío el COF TpBpy (5 mg) que adsorbió y redujo el cromo para poder secarlo al vacío durante 24 horas a 150°C. Luego, se caracteriza con técnicas como: espectroscopia infrarroja (IR), difracción de rayos X (DRX) e isoterma BET para lograr ver la estabilidad del material. Por otro lado, se realiza espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) para obtener una composición analítica de la muestra, microscopio de barrido electrónico (SEM) para observar su morfología y finalmente espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) que permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie del material.

En el caso de la preparación de las muestras para SEM/EDS, se realiza una limpieza con acetona del porta muestras al que se le coloca cinta de carbono y sobre ella los polvos de COF TpBpy. Luego, se realiza un baño de oro de 8 nm de espesor (ver Figura C.3 en anexos).

Capítulo 4

Resultados y discusiones

4.1. Síntesis del COF

La síntesis del COF TpBpy se logra mediante el método solvotermal donde debe ocurrir la reacción entre Bpy y Tp con la presencia del catalizador PTSA. Para llevarlo a cabo se pesan 125,9 mg (0,068 mmol) de Bpy y 713,79 mg (4,15 mmol) de PTSA los que se muelen durante 10 minutos y posteriormente se le añaden 189,76 mg (0,87 mmol) de Tp para continuar moliendo durante 15 minutos. La mezcla se vierte en un vial junto a 500 μL de agua desionizada y se deja reaccionar en el horno durante 5 h a 60°C y luego durante 10 h a 90 °C. Posteriormente se deja agitando junto con DMAc para filtrar al vacío y comenzar a lavarlo con DMAc y acetona en un sistema soxhlet. Finalmente se debe filtrar al vacío y dejar secar en una estufa de vacío durante 24 h a 150°C, según el procedimiento experimental de la Sección 3.1.

De la síntesis mencionada en el párrafo anterior se obtienen 159,89 mg de COF TpBpy correspondiente a un rendimiento del 50,6%. La caracterización del COF TpBpy se realiza empleando las siguientes técnicas, tales como espectroscopía infrarroja (FTIR) de donde se puede observar en la Figura A.1 que el COF TpBpy fue sintetizado correctamente; el difractograma DRX en la Figura A.2 indica la efectividad de un plano cristalino y una distancia entre planos que según la Ley de Bragg es de 3,3 Å, observando una mínima diferencia con los 3,5 Å reportados [4]; la espectroscopía UV-Vis en la Figura A.3 identifica el borde de absorción en 647 nm y la banda prohibida calculada en 2,17 eV, las que según bibliografía tienen un valor de 642 nm y 2,2 eV respectivamente [26]; el análisis termogravimétrico (TGA) indica que la estabilidad del COF TpBpy es hasta aproximadamente los 400 °C (ver Figura A.5); la isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET) donde se encontró que el área de superficie utilizando el modelo BET es de 1759,02 m^2/g , similar a los 1746 m^2/g reportados en la literatura [4]; la microscopia de barrido electrónico SEM en la Figura A.6 logra apreciar superficies planas y similares a láminas que conforman el COF TpBpy representando su estructura natural en 2D y siguiendo las imágenes reportadas en literatura [27]; la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) en la Figura A.8 da como resultado un espectro de identificación de

los principales elementos del COF TpBpy que son carbono (C), oxígeno (O) y nitrógeno (N) [26]; la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) en la Figura A.9 da como resultado la presencia de los elementos de carbono, oxígeno y nitrógeno [26]. En la Figura 4.1 se pueden apreciar los principales resultados de la caracterización realizada al COF TpBpy y para mayor detalle ver Anexo A.

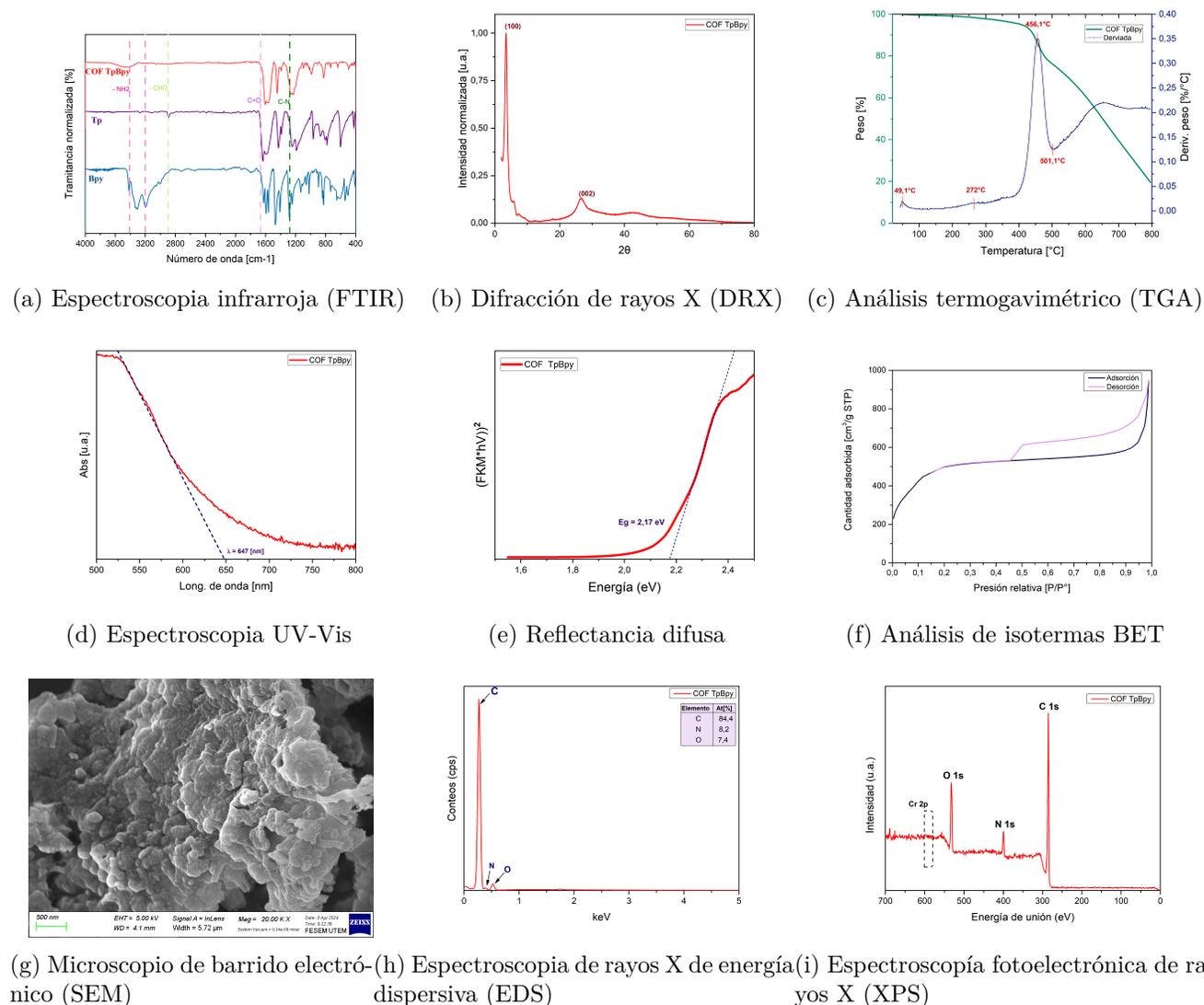


Figura 4.1: Técnicas de caracterización del COF TpBpy.

4.2. Fase oscura

Con el fin de cumplir la metodología expuesta de la Sección 3.2.1, en primer lugar se busca encontrar el tiempo de equilibrio de adsorción-desorción siguiendo la Ley de Lambert-Beer, y acotar las distintas concentraciones estudiadas. En la Figura 4.2.a se puede observar la cinética de adsorción del Cr(VI) a concentraciones de 1, 2, 3, 4 y 5 ppm donde C/C_0

corresponde a la concentración de contaminante en el tiempo (t) sobre la concentración del contaminante al iniciar la experiencia durante 240 minutos (ver espectros en Anexo D.1). En la Figura 4.2.b, Q_t corresponde a la cantidad de miligramos de cromo adsorbido por gramo de catalizador. Por lo tanto, de esta última figura mencionada se considera que el tiempo óptimo de adsorción es a los 90 minutos aproximadamente ya que al pasar otros 30 minutos ocurre una pequeña baja en la gráfica, lo que implicaría una anomalía dentro del proceso.

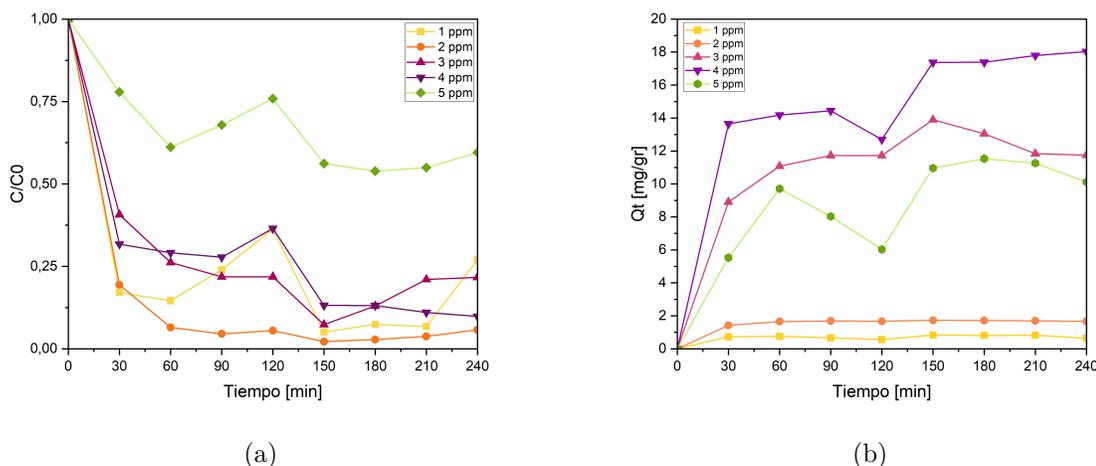


Figura 4.2: (a) Cinética de adsorción de Cr(VI) en COF TpBpy. (b) Capacidad de adsorción de Cr(VI) en TpBpy.

Luego de escogido el tiempo de oscuridad a trabajar (90 min), se decide continuar la investigación con las mismas concentraciones (2, 3, 4 y 5 ppm) a excepción de 1 ppm que por ser baja en comparación a las demás, se adsorbe casi en su totalidad en un periodo corto de tiempo lo cual no entrega información óptima para poder continuar a la siguiente fase lumínica donde debe existir la presencia de contaminante en la solución y así lograr reducirlo.

Ya con las concentraciones y tiempo optimizado, se comienza a hacer experiencias de oscuridad pero acotando el tiempo a 90 minutos con el fin de poder escoger 2 concentraciones para realizar la fase de reducción del contaminante (Cr(VI)). Se realizan 3 rondas de experiencias para cada una de las concentraciones (2,3,4 y 5 ppm) de las cuales se considera la segunda y tercera ronda por su menor desviación estándar promedio (2ppm $\sigma = 0,08$, 3ppm $\sigma = 0,08$, 4ppm $\sigma = 0,13$, 5ppm $\sigma = 0,09$), entregando una mejor representación de los datos (ver Anexo D.1). Basado en lo mencionado anteriormente, se tiene en la Figura 4.3 un gráfico de barra donde se observa la cinética de adsorción promedio del Cr(VI) para cada una de las concentraciones con sus respectivas desviaciones, destacando la concentración de 3 ppm en la que se tiene un valor más elevado (75 %) pero no completo de adsorción (lo que es recomendable para la siguiente fase), y la concentración de 5 ppm que tiene el menor valor (61 %) y por lo tanto quedaría más expuesto el contaminante para poder reducir en la siguiente fase. Como resultado, se decide seguir las experiencias enfocadas en dichas concentraciones (3 y 5 ppm).

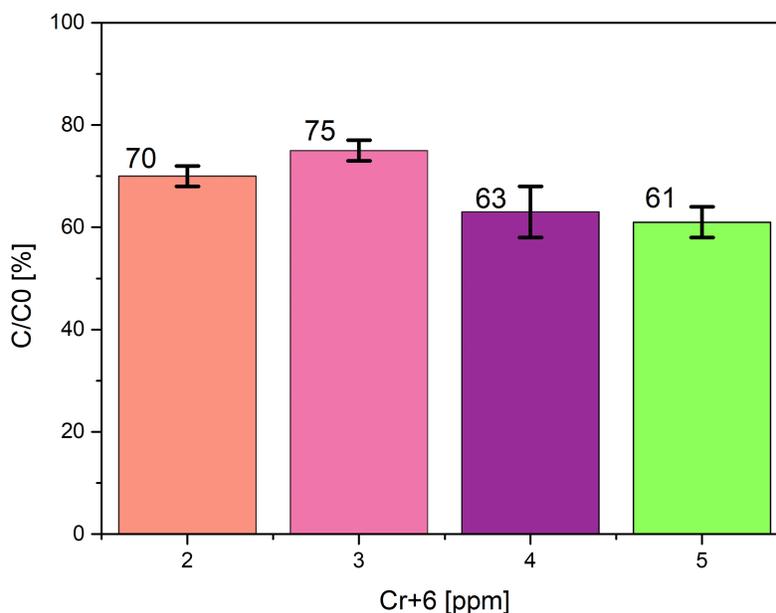
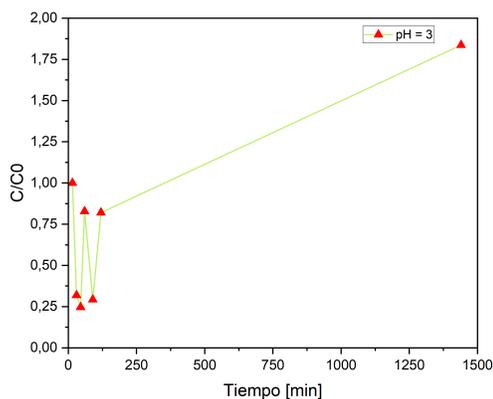


Figura 4.3: Cinética promedio de adsorción con su desviación estándar.

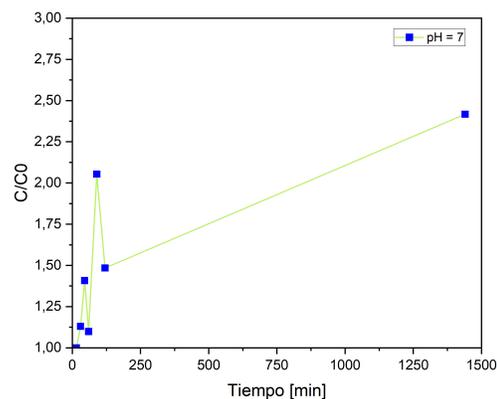
Cabe destacar que de acuerdo con la Figura 4.3 se puede observar que el material manejado tiene altos estándares de adsorción para las experiencias realizadas, logrando dejar en la solución menos del 50 % del contaminante inicial, alcanzando su punto máximo de adsorción para la concentración de 3 ppm donde sólo queda un 25 % del contaminante inicial.

Con el fin de completar el estudio sobre la estabilidad que tiene el material para la adsorción/desorción se sigue la metodología mencionada en la Sección 3.2.1, donde en primer lugar se realiza una fase de adsorción con un mínimo de 24 horas de agitación magnética en oscuridad, luego de transcurrido el tiempo se filtra el material y se comienza la etapa de desorción a los distintos pHs (3, 7 y 11), donde se dejan agitando magnéticamente durante 24 horas en oscuridad sacando alicuotas a los 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 1440 minutos. Para llevar a cabo dicha metodología se hacen dos rondas de estudio para cada pH ya que en el caso de la primera ronda se tomaron menos mediciones (30, 60, 90, 1440 min.) durante las 24 horas de desorción (ver Anexo D.1), lo que provoca poca visión para lograr analizar el comportamiento del material. Por lo anterior, se puede ver en la Figura 4.4 el proceso de desorción del COF TpBpy a tres pHs distintos y tomando mediciones a los 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 1440 minutos. Además, para la misma figura se nota que a un pH básico el comportamiento del material tiende a ser lo obtenido por bibliografía [28], es decir, una tendencia exponencial donde se aumenta en su valor de C/C_0 al transcurrir el tiempo lo cual significa que va aumentando la concentración del contaminante en la solución. En consecuencia, este proceso tiene por objetivo que el COF TpBpy pueda "expulsar" el contaminante que adsorbió

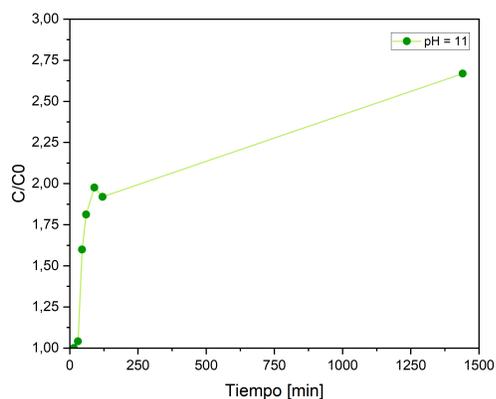
a la solución y así, en un futuro, poder hacer un proceso de reutilización con él.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4: (a) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=3. (b) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=7. (c) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=11.
Segunda ronda

Por otro lado, se puede tener en cuenta que, dado que la adsorción se trabaja bajo un pH ácido, el comportamiento del proceso de desorción en el mismo medio tiende a ser en zigzag, lo que provocaría que el material tenga la preferencia a seguir adsorbiendo y en algunos puntos desorbiendo. Para el pH neutro, se puede notar que el comportamiento es irregular, pero con mayor inclinación a ir desorbiendo paulatinamente. Sin embargo, el pH básico tiene una mejor inclinación al poder lograr una desorción mucho más estable en comparación a los otros medios, esto se puede deber al cambio drástico del medio en el que originalmente (adsorción) se encontraba el material (medio ácido).

4.3. Fase lumínica

Siguiendo la metodología de la Sección 3.2.2, donde en primer lugar se realiza una fase lumínica utilizando lámpara de xenón versus simulador solar con el fin de poder estudiar cual de los dos equipos es más eficiente para continuar trabajando. En primer lugar se compara la eficiencia de un simulador solar con una lámpara de xenón, dado que en bibliografía se trabaja con el último equipo mencionado [27], para poder confirmar en cuál de los dos equipos la tasa de reducción de Cr(VI) aumenta significativamente. En la Figura 4.5 se puede observar la cinética de reducción del Cr(VI) en los dos equipos, notando que la curva de color celeste con puntos rojos disminuye rápidamente en el tiempo en comparación de la curva de color celeste con puntos negros, por lo tanto se procede a trabajar las siguientes experiencias con el simulador solar por ser un equipo que provoca una tasa de reducción del Cr(VI) más elevada.

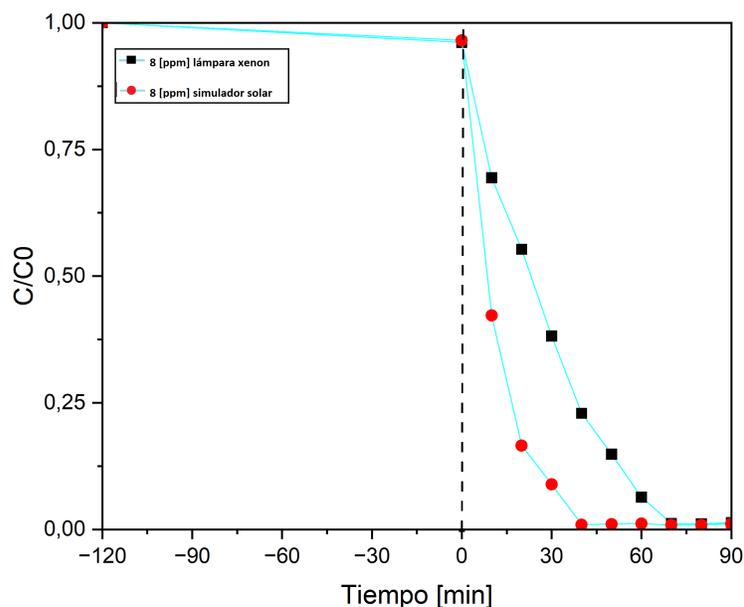


Figura 4.5: Cinética de reducción del Cr(VI).

Dado los resultados obtenidos en la Sección 4.2 se realizan dos experiencias de fase lumínica para las concentraciones de 3 y 5 ppm por 60 y 90 minutos respectivamente. Dicho tiempo es asignado porque al realizar las experiencias se puede notar la baja concentración que hay de cromo hexavalente en la solución en el transcurso de los minutos mencionados.

La Figura 4.6 representa la concentración de 3 ppm, donde se puede observar que la curva de color morado con puntos azules y negros describen las experiencias realizadas, existiendo una leve desviación entre ellas (ver Anexo D.2), y se puede notar que a los 60 minutos de la

exposición a la luz la cantidad de Cr(VI) es mínima en el sobrenadante, es decir, ocurre la reducción del cromo hexavalente al trivalente, según lo esperado por bibliografía [27]. Además, se puede apreciar una curva de color morado con puntos rojos y celestes que representan el comportamiento del contaminante en fase oscura y en fase lumínica sin COF TpBpy, allí se puede ver que el rendimiento es bajo en comparación a las fases realizadas con el material como fotocatalizador.

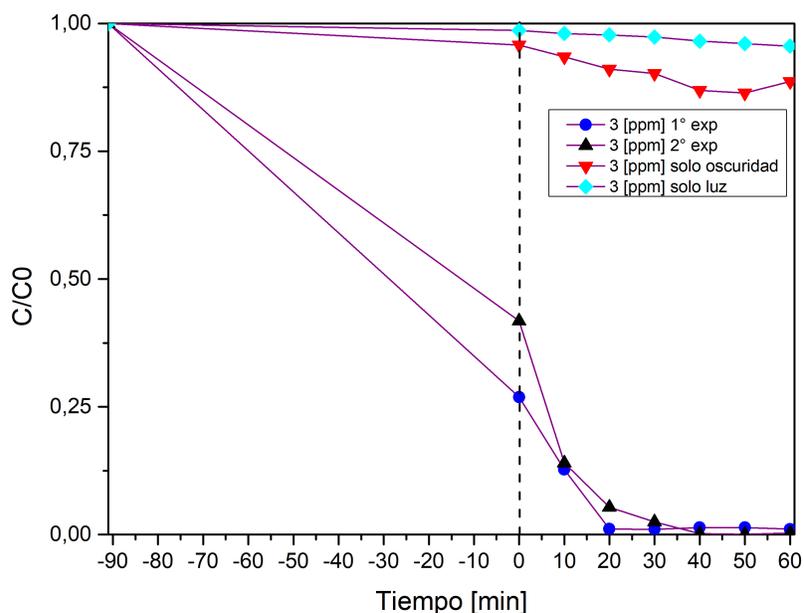


Figura 4.6: Cinética de reducción del Cr(VI), 3 ppm.

De igual manera que lo mencionado en el párrafo anterior, para la concentración de 5 ppm se puede observar la Figura 4.7 donde la curva de color verde con puntos azules y negros representan las experiencias realizadas con una mínima desviación entre ellas (ver Anexo D.2), y se puede notar que a los 90 minutos de la exposición a la luz no queda gran cantidad de Cr(VI) en el sobrenadante, es decir, ocurre la reducción del cromo hexavalente al trivalente, reportado por bibliografía [27]. Por otra parte, existe una curva de color verde con puntos rojos y celestes que representan el comportamiento del contaminante en fase oscura y en fase lumínica sin COF TpBpy, donde se puede ver que el rendimiento es bajo en comparación a las fases realizadas con el material como fotocatalizador.

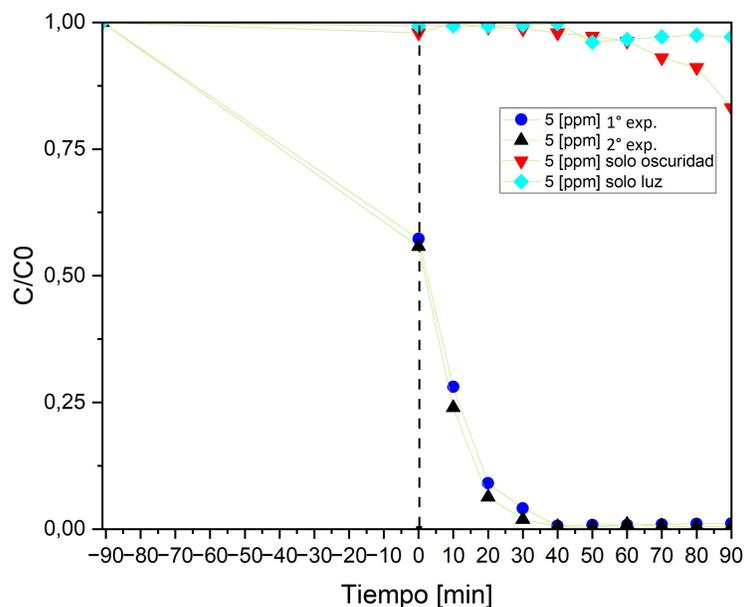


Figura 4.7: Cinética de reducción del Cr(VI), 5 ppm.

La Figura 4.8 representa la cinética de reducción promedio para las distintas concentraciones del contaminante, donde para 3 ppm ocurre aproximadamente a los 60 minutos y para 5 ppm en 90 minutos. Lo anterior se puede deber a la diferencia en sus concentraciones, es decir, a la cantidad de contaminante que hay en la solución, donde a mayor concentración, mayor será la presencia de Cr en la solución. Por el contrario, a menor concentración de Cr, menor será la presencia de él. En consecuencia, considerando que se trabaja con la misma cantidad de COF TpBpy, se puede asociar a que al exponerse a una menor concentración provoca que sea más rápido el proceso de adsorción/reducción del Cr dado que hay menor presencia de él en la solución, en cambio, a una mayor concentración, es más lento el proceso de adsorción/reducción del Cr producto que hay mayor presencia de él en la solución. Sin embargo, sigue siendo un proceso óptimo cuando está expuesto bajo un material fotocatalizador como lo es el COF TpBpy versus las curvas que se dieron como resultado de la fase oscura y fase lumínica del contaminante solo.

Cabe mencionar que los primeros 90 minutos donde ocurre el proceso de oscuridad corresponde al intervalo de -90 a 0 minutos en la figura mencionada con anterioridad y se puede notar una disminución del contaminante de aproximadamente un 60 % para la concentración de 3 ppm y de un 40 % para 5 ppm, provocando una cantidad óptima para poder reducir Cr(VI) en la fase lumínica que se representa en el rango de 0 a 60-90 minutos según corresponda.

Para la concentración más baja se puede apreciar una notoria disminución en la presen-

cia del contaminante a los 30 minutos de exposición a la luz, donde un 98,2% del Cr(VI) se adsorbe/reduce frente al COF TpBpy (utilizando la Ecuación D.2), en el que un 58,2% corresponde a una adsorción (fase oscura) y el 40% a una reducción (fase lumínica). Además, terminando los 90 minutos de la fase lumínica para el contaminante (3 ppm), se distingue que un 99,3% del Cr(VI) se adsorbe/reduce frente al COF TpBpy, donde el 58,2% corresponde a una adsorción (fase oscura) y el 41,1% a una reducción (fase lumínica).

Por otro lado, para la concentración de 5 ppm del contaminante Cr(VI), se puede apreciar que a los 30 minutos de transcurrida la fase lumínica existe un 97% del Cr(VI) que se adsorbe/reduce frente al COF TpBpy (utilizando la Ecuación D.2), donde el 43,5% corresponde a una adsorción (fase oscura) y el 53,5% a una reducción (fase lumínica). Finalmente, terminando los 90 minutos de la fase lumínica para el contaminante (5 ppm), se percibe que un 99,2% del Cr(VI) a trabajar se adsorbe/reduce frente al COF TpBpy, donde el 43,5% corresponde a una adsorción (fase oscura) y el 55,7% a una reducción (fase lumínica).

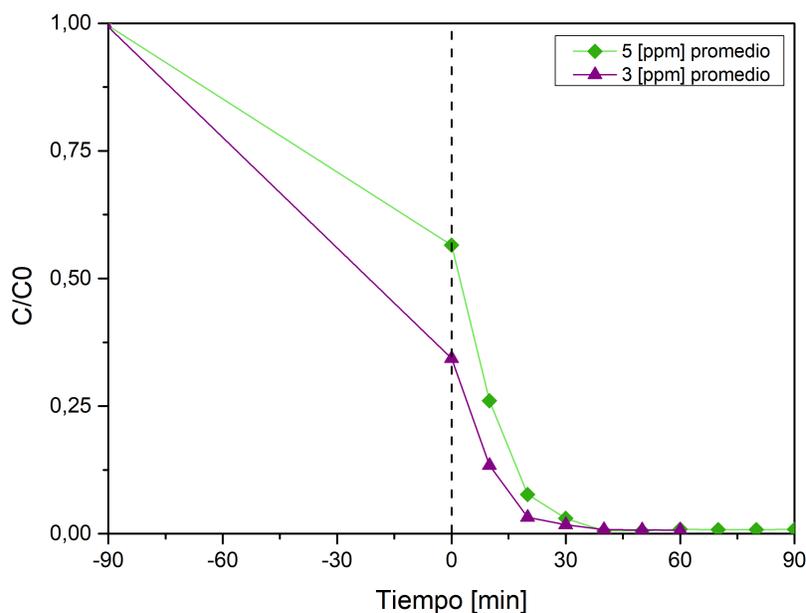


Figura 4.8: Cinética de reducción promedio del Cr(VI).

Dado que los resultados de adsorción/reducción de 5 ppm son inferiores en comparación a 3ppm, se sigue la metodología expuesta en la sección 3.2.2, donde se realiza una experiencia con fase oscura y fase lumínica de 90 minutos cada una, con distintas cantidades del COF TpBpy (5, 10 y 15 mg) a una concentración del cromo igual a 5 ppm y extrayendo alícuotas cada 10 minutos luego de que el contaminante esté expuesto al simulador solar. En la Figura 4.9, se puede observar que a mayor cantidad de material fotocatalizador, mayor es la adsorción/reducción del cromo en el tiempo. Por lo tanto, se puede considerar que existe una relación directamente proporcional entre la concentración del contaminante y la cantidad de

COF TpBpy utilizado. Es decir, a mayor cantidad de cromo en la solución, mayor debe ser la cantidad de material fotocatalizador para que la adsorción/reducción aumente y se optimice el tiempo de experimentación.

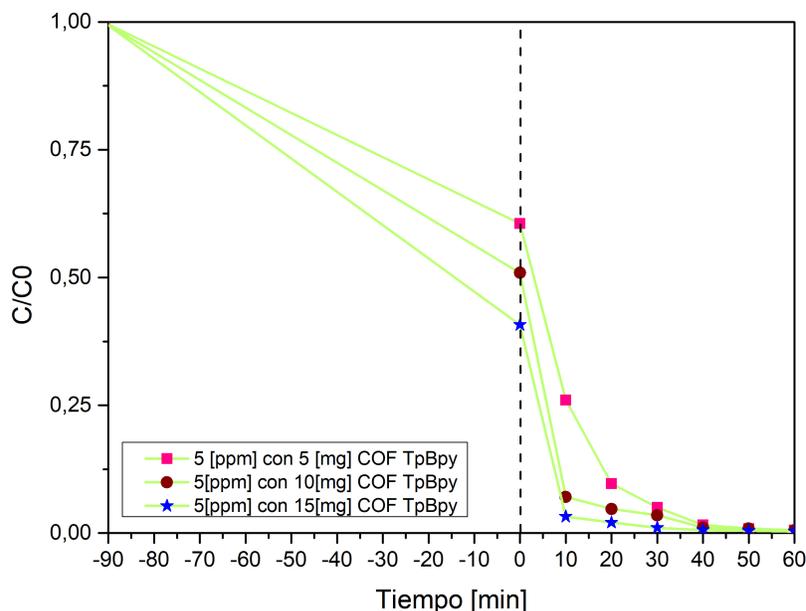


Figura 4.9: Cinética de reducción promedio del Cr(VI) a distintas cantidades del COF TpBpy.

Terminado el proceso de fase oscura y fase lumínica, se necesita comprobar la composición química, morfología laminar, cristalinidad y presencia del Cr(VI) en el COF TpBpy y cómo este sigue siendo un material estable a pesar de enfrentarse a un contaminante. Por lo tanto, se realiza la metodología mencionada en la Sección 3.2.2 que corresponde a una filtración, lavado, secado al vacío y pesado luego de que el material esté expuesto a la fase lumínica, con el fin de caracterizar el material por IR, DRX, BET, SEM/EDS y XPS. En la Figura 4.10 se puede apreciar el espectro infrarrojo del COF TpBpy con Cr donde se aprecia la existencia de un pico a los 3250 cm^{-1} aproximadamente, el cual comparado con el espectro del dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) que se encuentra por literatura [29], se puede apreciar que corresponde al mismo punto y por lo tanto indicaría la presencia de cromo en el material dado que al comparar los IRs del COF TpBpy antes y después de su exposición al contaminante, ocurre dicha modificación.

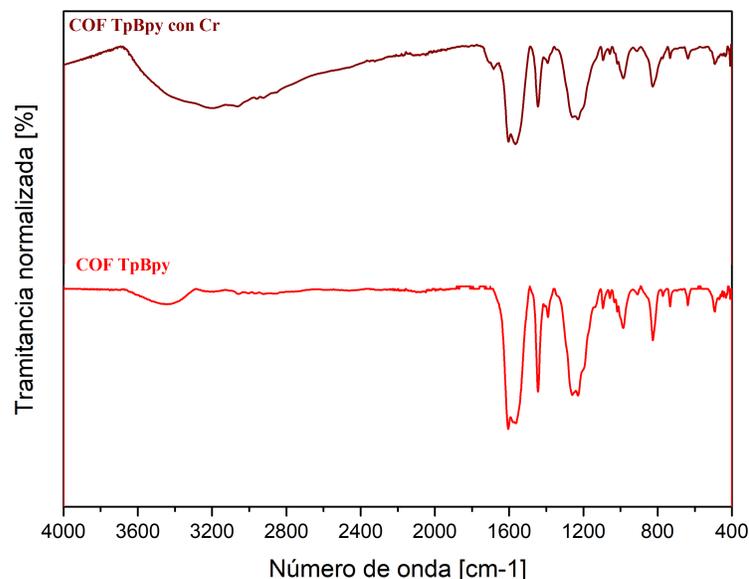


Figura 4.10: Espectroscopía infrarroja del COF TpBpy con Cr.

Para la difracción de rayos X (DRX) se puede apreciar la Figura 4.11 que corresponde al COF TpBpy con Cr y que en comparación con la Figura A.2 del COF TpBpy, se puede notar una leve diferencia en la intensidad de los picos pero manteniendo la reflexión del plano (100) ($2\theta=3,5^\circ$) asociado a un plano cristalino y el plano (002) ($2\theta=26,7^\circ$) explicando la presencia de apilamiento $\pi - \pi$ entre las láminas del COF. Además, la intensidad de los picos significa la cantidad de átomos (aumentó) y el tipo de átomos que está conformada la muestra [30] la cual cambia en comparación a la caracterización del material previo al contacto con el contaminante.

Por lo tanto, utilizando la misma metodología que sigue la Ecuación D.1, la distancia entre los planos (002) es $d = 3,33\text{\AA}$, es decir, el COF TpBpy conserva su cristalinidad y, por lo tanto, cumple según lo referenciado [4].

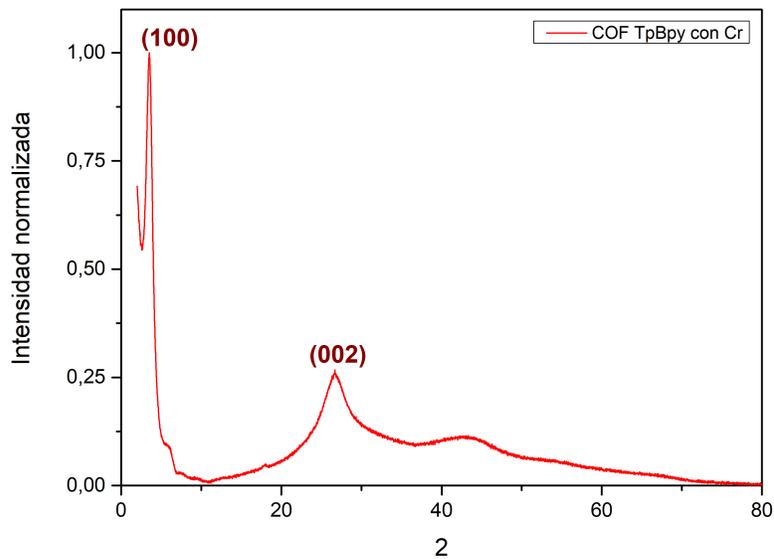
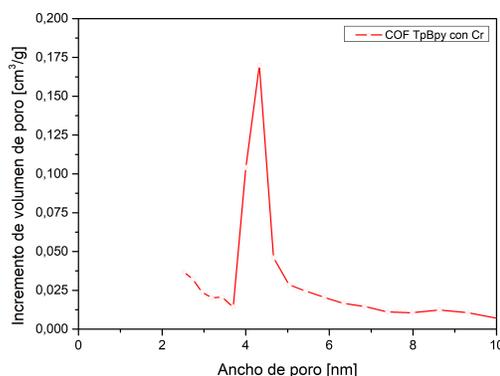
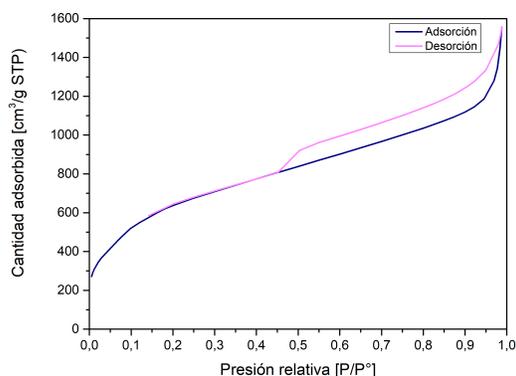


Figura 4.11: Difractograma COF TpBpy con Cr.

La Figura 4.12 presenta una isoterma BET de adsorción de gas nitrógeno (N_2) a 77 K de tipo IV, reversible. Su análisis entrega un área superficial BET de $2392,1 \text{ m}^2/\text{g}$, es decir, un 35% más grande que el área superficial BET de COF TpBpy, lo que se puede deber a la adherencia del contaminante a la superficie del material provocando un aumento en él y descartando la presencia del Cr(VI) en los canales del COF TpBpy como se puede deducir de literatura [32]. Por otro lado, la distribución del tamaño de los poros se investigó utilizando la teoría funcional de la densidad no local (NLDFT, en inglés, *Non-Linear Density Functional Theory*) con forma de poro *slit*, dando como resultado un tamaño de 1,17 nm con un aumento con respecto al tamaño de poro del COF TpBpy (1,12 nm) sintetizado de acuerdo a lo reportado por bibliografía [31]. Por consiguiente, este aumento va de la mano con el crecimiento del área superficial BET dado que su variación provoca, en consecuencia, un poro levemente más grande, además de no permitir que el contaminante entre al poro por la adhesión de él en la superficie del material [32].

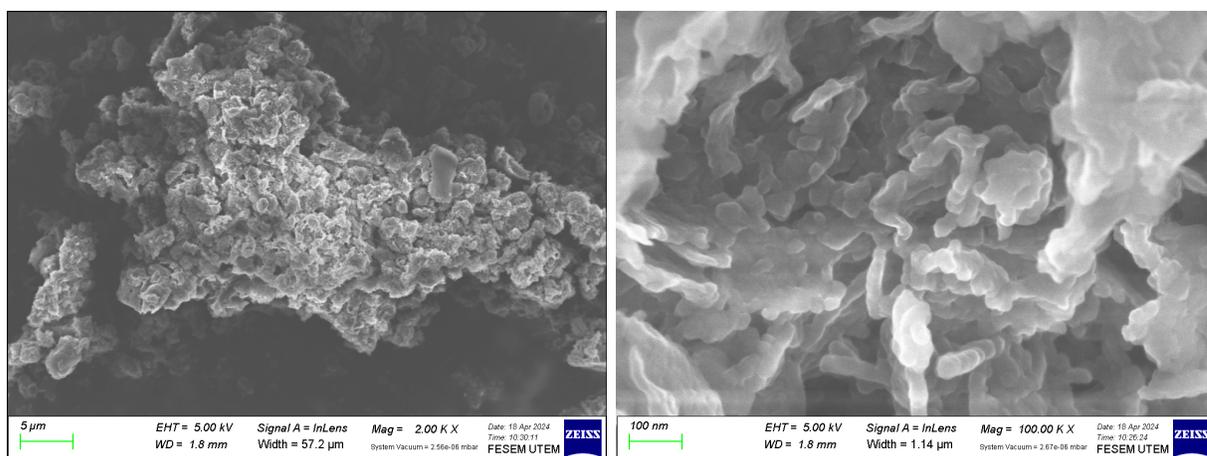


(a) Isotherma lineal para COF TpBpy con Cr

(b) Distribución de poro para COF TpBpy con Cr

Figura 4.12: Isotherma de adsorción y desorción de N_2 , COF TpBpy con Cr.

En la Figura 4.13 se logra observar la morfología del COF TpBpy con Cr, donde se distingue la existencia de una estructura irregular notando capas formadas por láminas al igual que en la Figura A.6, por lo que no se observan mayores diferencias con respecto al COF TpBpy antes y después del proceso de fotocatalisis.



(a) SEM COF TpBpy con Cr a $5 \mu\text{m}$

(b) SEM COF TptBpy con Cr a 100 nm

Figura 4.13: Microscopía de barrido electrónico (SEM), COF TpBpy con Cr.

En la Figura 4.14 se muestra el mapeo de elementos del material COF TpBpy con Cr, donde se relacionan tres colores primordiales, azul, rojo y celeste asociado a especies que forman el material de estudio como lo son carbono (C), nitrógeno (N)/cromo (Cr) y oxígeno (O), respectivamente.

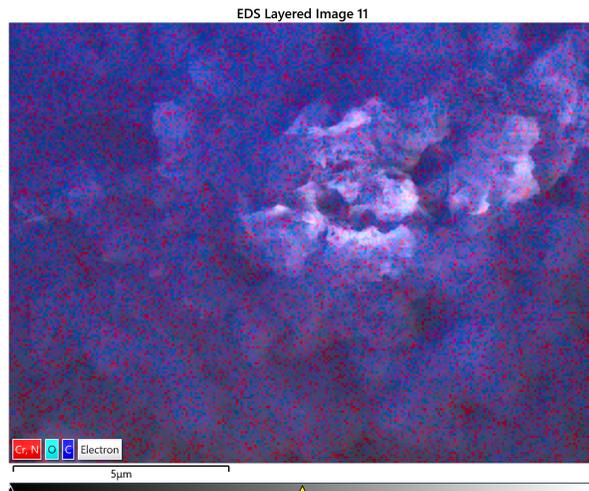


Figura 4.14: Mapeo elemental, COF TpBpy con Cr.

Cabe mencionar que en esta ocasión, el mapeo no logra distinguir el bajo porcentaje de Si que se identifica en EDS, lo cual puede estar asociado a un error del equipo por confusión en los picos del espectro o no ser un valor representativo para que el mapeo logre diferenciarlo. Además, se puede notar que tanto el N como el Cr se encuentran presentes en el mapeo con el mismo color representativo, lo cual provoca que a simple vista no se puedan distinguir las zonas en las que se encuentra el contaminante. Por lo tanto, en la Figura 4.15 se pueden identificar picos correspondientes a elementos y sus respectivas composiciones elementales, como carbono (71%), nitrógeno (13,6%), oxígeno (13,6%), cromo (1,5%) y silicio (0,3%), donde la presencia de este último elemento puede deberse a la existencia de restos de vidrio en el material por contaminación durante los procesos de filtrado del COF TpBpy. Por otro lado, al comparar las composiciones de carbono, nitrógeno y oxígeno del COF TpBpy antes y después del proceso de adsorción/reducción, se puede notar que existe una disminución en el porcentaje de carbono y un aumento en los porcentajes de nitrógeno y oxígeno, lo que se atribuye al aumento de grupos funcionales que contienen oxígeno y nitrógeno, verificándolo con la medición de XPS. [33]

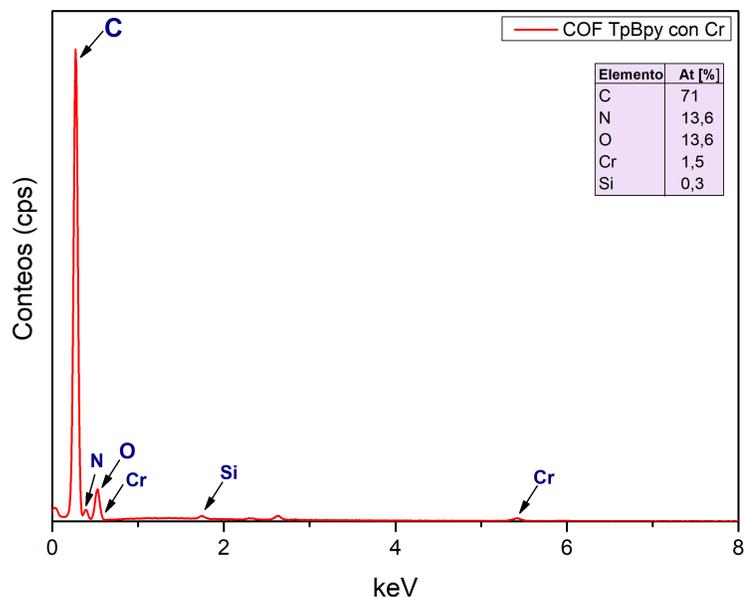
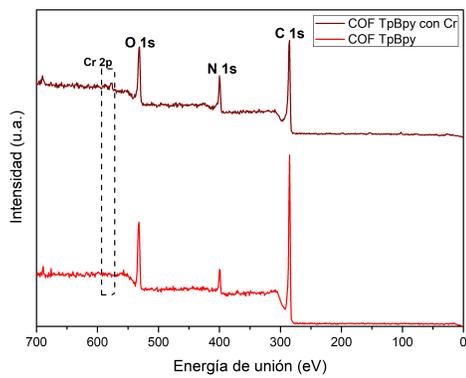


Figura 4.15: Análisis por dispersión de rayos X (EDS) del COF TpBpy con Cr.

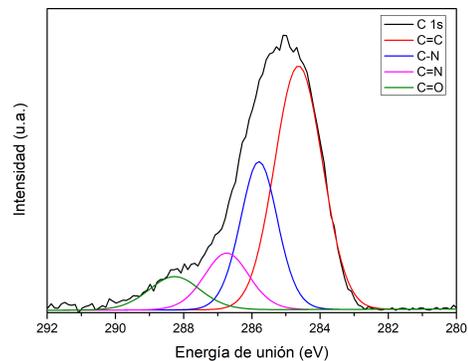
De la Figura 4.15 se puede confirmar la presencia del contaminante (Cr) en el material COF TpBpy, pero no su estado de oxidación (Cr^{+6} o Cr^{+3}), es por ello que se realiza espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

En la Figura 4.16 se puede observar el espectro XPS para el COF TpBpy con Cr, donde se distingue que en la zona demarcada existe un pico asociado a Cr 2p. Además, se puede ver la existencia de carbono, nitrógeno y oxígeno pero con una leve variación en la intensidad de sus picos, disminución para el elemento de carbono y aumento para los elementos de nitrógeno y oxígeno, lo cual es congruente con los resultados de EDS donde existe un cambio en los porcentajes del material posterior a su proceso de adsorción/reducción. Para el caso del carbono, se puede notar una disminución en su intensidad correspondiente al pico asociado al enlace $C = C$, y aumentando la intensidad de los picos asociados a los enlaces $C - N$, $C = N$ y $C = O$ [33]. Por otro lado, para el nitrógeno, se puede apreciar que los picos cambian sus intensidades, elevándose en el pico asociado al enlace $C - N - H$ y disminuyendo en el pico del enlace $C - N = C$. De igual manera, en el caso del oxígeno se puede notar la variación de sus intensidades, aumentando en el enlace $C = O$ y $O - H$, y disminuyendo en el enlace $C = N - OH$. Cabe destacar que la formación de los enlaces para carbono, nitrógeno y oxígeno se cumplen en función de lo reportado por literatura [26] para la formación de un COF TpBpy y de los resultados obtenidos por el espectro infrarrojo del material, donde se puede apreciar las distintas formaciones de enlaces. Para Cr 2p existen seis picos, los que representan a Cr(VI), Cr(III) y Cr(IV), para $2p^{3/2}$ y $2p^{1/2}$. En el caso de Cr(VI) $2p^{3/2}$ y $2p^{1/2}$, se tienen energías de ligadura igual a 579 y 588 eV, respectivamente, y siguiendo los

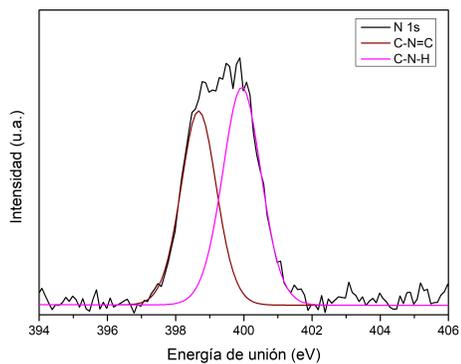
resultados reportados por literatura [34] con la que se confirma la baja presencia de Cr(VI) en la superficie del material y por lo tanto, un buen proceso de reducción. Para Cr(III) $2p^{3/2}$ y $2p^{1/2}$, se tienen energías de ligadura igual a 577 y 586 eV, respectivamente, siendo confirmados por los resultados reportados por literatura [26] [34], donde se observa la alta existencia de Cr(III) en la superficie del material. Para Cr(IV) $2p^{3/2}$ y $2p^{1/2}$, se tienen energías de ligadura igual a 576 y 585 eV, respectivamente, lo que se basa en los resultados reportados por literatura [35]. Cabe destacar que Cr(III) es la especie que se encontraría con mayor presencia en el material debido a la elevada intensidad en sus picos, en comparación con Cr(VI). Sin embargo, la existencia de Cr(IV) provoca una variación al resultado esperado por literatura [26], pero que según lo investigado [37] correspondería a una especie inestable e intermediaria en la reducción de Cr(VI) a Cr(III), por lo que se podría deducir que para impedir la existencia de este estado de oxidación del cromo se debería generar la reducción del Cr(VI) por un mayor tiempo para lograr el proceso de reducción completamente. Por último, cabe destacar que la presencia de Cr(III) en el material COF TpBpy es sinónimo de la adsorción de dicha especie, es decir, el material aparte de adsorber/reducir el Cr(VI), también lo hizo con el Cr(III), dejando en el sobrenadante la menor cantidad de cromo posible.



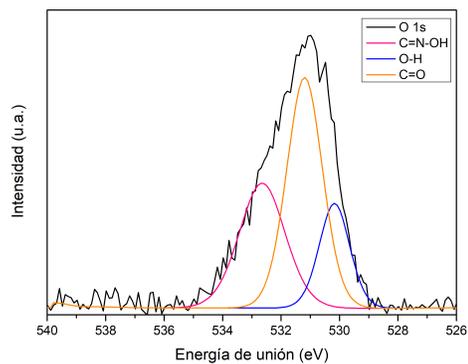
(a)



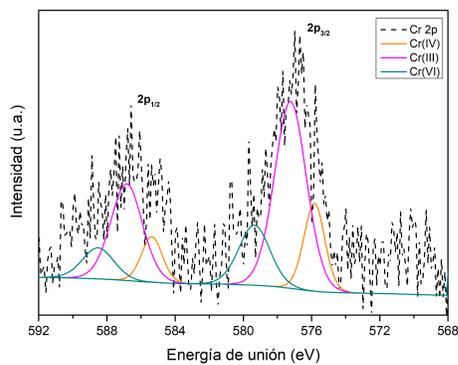
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.16: (a) Espectro XPS de COF TpBpy con Cr versus COF TpBpy. (b) C 1s, COF TpBpy con Cr. (c) N 1s, COF TpBpy con Cr. (d) O 1s, COF TpBpy con Cr. (e) Cr 2p, COF TpBpy con Cr.

Capítulo 5

Conclusión

La investigación ha situado a los COFs como prometedores materiales con un potencial significativo en diversas aplicaciones industriales. Específicamente, su utilidad como fotocatalizador en la eliminación de la contaminación de recursos hídricos, especialmente provocada por cromo hexavalente (Cr(VI)), un metal pesado comúnmente presente en industrias y vertido a las fuentes hídricas provocando problemas ambientales. En consecuencia, la presente investigación centró como objetivos la síntesis y estudio del comportamiento del COF TpBpy como material fotocatalizador frente al contaminante.

Durante la investigación, se logró sintetizar el COF TpBpy basado en un enlace cetonaimina según lo expuesto en la espectroscopía IR, mediante una metodología solvotermal y obteniendo un rendimiento del 50,6%. Además, se observó una distancia entre planos de 3,3Å según la difracción de rayos X, un área superficial BET de 1759 m^2/g , una estabilidad térmica hasta los 400°C, un *band gap* igual a 2,17 eV, una morfología laminar, y una composición elemental formada por carbono, nitrógeno y oxígeno. Aunque se mantuvieron los valores esperados en las técnicas de caracterización del COF TpBpy (IR, DRX, SEM) [36][4][27] después de la exposición al contaminante, se notó un aumento en el área superficial BET asociándolo a la adherencia del Cr en la superficie del material dado que se puede descartar la presencia del Cr en los canales del COF TpBpy como se deduce desde literatura [32], junto con su corroboración en el análisis EDS donde en su composición elemental se presenta carbono, nitrógeno, oxígeno, cromo y silicio, destacando la presencia del contaminante (Cr) en el COF TpBpy y de restos de silicio que pueden corresponder a restos de vidrio en la muestra por errores humanos en el proceso de filtración. Además, para poder corroborar el estado de oxidación del cromo en el material se realiza análisis XPS logrando distinguir Cr(VI), Cr(III) y Cr(IV), donde se puede corroborar la reducción del contaminante Cr(VI) a Cr(III) [26], pero con la existencia de un intermediario (Cr(IV)) [35], por el cual se propone una prolongación en el tiempo de reducción para lograr el proceso completamente y poder identificar en el material sólo cromo hexavalente y trivalente (Cr(VI) y Cr(III)).

Respecto al proceso de adsorción, se demostró la alta capacidad del COF TpBpy para

adsorber el cromo, alcanzando un máximo de adsorción del 75 % a una concentración del contaminante igual a 3ppm. La capacidad adsorbida varió según la concentración inicial de cromo, evidenciando una relación directa entre la cantidad de contaminante en la solución y la cantidad de material expuesto para adsorber. En cuanto al proceso de reducción, se observó una rápida reducción del cromo hexavalente, con tiempos de 60 y 90 minutos para concentraciones de 3 ppm y 5ppm, respectivamente. Ambos procesos demostraron una eficiencia en la capacidad reductora del material COF TpBpy al exponerse a un simulador solar, logrando una adsorción/reducción de aproximadamente el 99 % para ambas concentraciones, pero con tiempos totales de 150 y 180 minutos para 3ppm y 5ppm, respectivamente.

A pesar de haber realizado una experiencia para comparar y comprender como influía la cantidad de material a trabajar en el proceso de adsorción/reducción del contaminante, se propone como futura investigación realizar un estudio más detallado sobre la cantidad de COF TpBpy necesaria para diferentes concentraciones del cromo que se desee analizar, con el objetivo de estudiar el comportamiento y optimizar los tiempos en los procedimientos experimentales. Además, considerando los resultados alentadores obtenidos a escala de laboratorio, se sugiere evaluar la viabilidad de esta metodología a escala industrial aumentando las concentraciones de contaminante y material para proyectar su eficiencia en un entorno más representativo.

Bibliografía

- [1] Abuzeid H., EL-Mahdy A. y Kuo S. 2021. *Covalent organic frameworks: Design principles, synthetic strategies, and diverse applications*, en *Elsevier*, vol. 3, no. 1, pp. 1-27, <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2023.08.003>.
- [2] Kumar R., Yadav P., Yadav M., Gupta R., Rana P., Srivastava A., Zbonil R., Varma R., Antonietti M., y Gawande M., *Recent development of covalent organic frameworks (COFs): synthesis and catalytic (organic-electro-photo) applications*, en *The royal society of chemistry*, vol. 7, pp. 411-454, 2020, DOI:10.1039/c9mh00856j.
- [3] H. W. H. W. Z. T. L. Z. G. X. P. ... T. J. Wang, *Covalent organic framework photocatalysts: structures and applications*, en *Chemical Society Reviews*, vol. 49, pp. 4135-4165, 2020, <https://doi.org/10.1039/D0CS00278J>.
- [4] Shinde, D. B., Aiyappa, H. B., Bhadra, M., Biswal, B. P., Wadge, P., Kandambeth, S., Garai, B., Kundu, T., Kurungot, S., y Banerjee, R., “A mechanochemically synthesized covalent organic framework as a proton-conducting solid electrolyte”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 2682–2690, 2016, doi:10.1039/C5TA10521H.
- [5] Huang, N., Wang, P., y Jiang, D. (2016). *Covalent organic frameworks: a materials platform for structural and functional designs*, en *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 10, pp. 1-19, 2016, doi:10.3390/ma14195600.
- [6] Icaza Uribe, G. L. P., 2022, “Síntesis de redes orgánicas covalentes (cof’s) basadas en reacciones de bases de schiff como soporte de complejos fotocatalíticos”, [Título profesional, Universidad de Chile]. Repositorio Académico de la Universidad de Chile. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/186157>
- [7] Deng L., Zhang J., y Gao Y., *Synthesis, Properties, and Their Potential Application of Covalent Organic Frameworks (COFs)*, en *Mesoporous Materials*, pp. 1-130, 2020, doi:10.3390/polym13060970.
- [8] Villegas, M., Carpio, M., Vargas, E., Zumo, F. y Sanchez, G., Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica, en *Pädi boletín científico de ciencias básicas e ingenierías del ICBI*, vol. 8, no. 16, pp. 18-29, 2021, <https://doi.org/10.29057/icbi.v8i16.5775>.
- [9] Lyle S., Waller P. y Yaghi O., *Covalent Organic Frameworks: Organic Chemistry Extended into two and three dimensions*, en *Trends in Chemistry*, vol. 1, no. 2, pp. 172-184,

- 2019, <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.03.001>.
- [10] S. Bureekaew y R. Schmid. 2013. *Hypothetical 3D-periodic covalent organic frameworks: Exploring the possibilities by a first principles derived force field*, en *CrystEngComm*, vol. 15, no. 8, pp. 1551-1562, 2013, DOI:10.1039/C2CE26473K.
- [11] Haug W., Moscarello E., Wolfson E., y McGrier P. 2020. *The luminescent and photophysical properties of covalent organic frameworks*, en *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 3, pp. 839–864, <https://doi.org/10.1039/C9CS00807A>.
- [12] Quinteros, M. 2022. Definición de bases de Schiff: procesos y variables, en Enciclopedia Asigna, <https://enciclopedia.net/bases-schiff/>.
- [13] Yusran Y., Fang Q., y Qiu S. 2018. *Postsynthetic Covalent Modification in Covalent Organic Frameworks*, en *Israel Journal of Chemistry*, vol. 58, no. 9-10, pp. 971-984, 2021, <https://doi.org/10.1039/D3CC03091A>.
- [14] Yang Q., Luo M., Liu K., Cao H., y Yan H. 2020. *Covalent organic frameworks for photocatalytic applications*. en *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 475, pp. 1-18, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214889>.
- [15] B. Dong, W. J. Wang, W. Pan, y G. J. Kang, *Ionic liquid as a green solvent for ionothermal synthesis of 2D keto-enamine-linked covalent organic frameworks*, en *Mater. Chem. Phys.*, vol. 226, no. 2018, pp. 244–249, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.032>.
- [16] ACS Material, *Covalent Organic Framework-TpPa-1 (COF-TpPa-1)*, 2017, https://www.acsmaterial.com/pub/media/catalog/product/t/d/tds_cof-tpa-1.pdf.
- [17] Khan, M. (2021). *Principles and mechanisms of photocatalysis*, en *Photocatalytic systems by design : materials, mechanisms and applications*, vol. 7, no. 23, pp.1-22, 2017, <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>.
- [18] González-Béjar, M., Química sostenible y fotocatalisis: nanopartículas metálicas como fotocatalizadores para la síntesis de compuestos orgánicos. *Revista Anales de Química*, vol. 114, no. 1, pp. 31-38, 2018, <https://analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/view/1049>.
- [19] Rodríguez, M. y Barrera, C., Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua. Toluca, Mexico. pp. 117-131, 2020, <http://hdl.handle.net/20.500.11799/109361>.
- [20] You, J., Zhao, Y., Wang, L. y Bao, W. (2021). *Recent developments in the photocatalytic applications of covalent organic frameworks: A review*, en *Journal of Cleaner Production*, vol. 291, pp. 1-19, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125822>.
- [21] *European Food Safety Authority (EFSA). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water*. vol. 12, no. 3, 2014, doi:10.2903/j.efsa.2014.3595
- [22] García, A., Rodríguez, B., Rosales, M., Quintero, Y., Saiz, P., Reizabal, A., Wuttke, S.,

- Celaya, L., Valverde, A. y Fernández, R., *A State-of-the-Art of Metal-Organic Frameworks for Chromium Photoreduction vs. Photocatalytic Water Remediation*, vol. 12, no. 23, pp. 1-48, 2022, [doi:10.3390/nano12234263](https://doi.org/10.3390/nano12234263).
- [23] Torre, J., Echevarría, D., Álvarez, J. y Barreda, N. 2017. Remoción de cromo total en agua, usando carbón mineral activado con radiación de microondas. En: *Diseño y tecnología*, vol. 20, no. 2, pp. 43-46, 2017, DOI:<http://dx.doi.org/10.15381/idata.v20i2.13947>.
- [24] Carreño, U. 2015. Tratamiento de aguas industriales con metales pesados a través de zeolitas y sistemas de biorremediación. Revisión del estado de la cuestión, vol. 15, no. 1, pp. 70-78, <https://doi.org/10.19053/1900771X.3940>.
- [25] Doria Herrera, G. M., *Standardization of diphenylcarbazid as an indicator and a complexity factor in the identification of chromium hexavalent – Cr (VI)*, en *Producción + Limpia*, vol. 8, pp. 9-20.
- [26] Zhong, X., Ren, Z., Ling, Q., y Hu, B., “*Adsorption-photocatalysis processes: The performance and mechanism of a bifunctional covalent organic framework for removing uranium ions from water*”, *Applied Surface Science*, vol. 597, p. 153621, 2022, [doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153621](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153621).
- [27] Geng, W., Chen, F., Luo, Y., Liu Z., Guo, S., Zhang, Y., Zhang, D., Yu, X., *Boosting photocatalytic Cr(VI) reduction activities of layered COF through regulating donor-acceptor units and the orientation of imine bonds*, en *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 351, p. 1387-1811, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112479>.
- [28] Morales Ortega, A. P., 2010, “Estudio e implementación de un sistema de extracción de Cr(VI) en continuo en columnas empacadas con microcápsulas con Aliquat 336”, [Título profesional, Universidad de Chile]. Repositorio Académico de la Universidad de Chile. https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/105344/qf-morales_ap.pdf?sequence=3&isAllowed=y
- [29] Secretaría de Comercio de EE. UU. (2018). *Potassium Dichromate. Infrared Spectrum*. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000466&Mask=80#IR-Spec>
- [30] Aparicio Ceja, M. E., Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias, 2015, en *Revista interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 3 no. 2, <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2010.2.52223>
- [31] Chen, Z., Yang, M., Li, Z., Liao, W., Chen, B., Yang, T., Hu, R., Yang, Y., y Meng, S., “*Highly sensitive and convenient aptasensor based on au nps@ce-tpbpy cof for quantitative determination of zearalenone*”, *RSC Advances*, vol. 12, no. 27, p. 17312–17320, 2022, [doi:10.1039/d2ra02093a](https://doi.org/10.1039/d2ra02093a).
- [32] Huang, J., Liu, X., Zhang, W., Liu, Z., Zhong, H., Shao, B., Liang, Q., Liu, Y., He, Q., *Functionalization of covalent organic frameworks by metal modification: Construction, properties and applications*, en *Chemical Engineering Journal*, vol. 404, pp. 127136, 2021,

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127136>

- [33] Chen, Y., An, D., Sun, S., Gao, J., Qian, L., *Reduction and Removal of Chromium VI in Water by Powdered Activated Carbon*, en *Materials*, vol. 11, pp. 269, 2018, doi: [10.3390/ma11020269](https://doi.org/10.3390/ma11020269)
- [34] Shouchao Z., Yue W., Shuangxiao L., Shuai W., Xueyan Q., Lang S., Jing P., Long Z., Liyong Y., Maolin Z., *Enhanced photo-reduction of chromium(VI) from aqueous solution by nanosheet hybrids of covalent organic framework and graphene-phase carbon nitride*, en *Separation and Purification Technology*, vol. 294, pp. 121204, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121204>
- [35] Wang, Z., Xi, L., Yang, Y., Li, Y., Han, X., Zuo, Y., Wang, J., *Spin-dependent Transport Properties of CrO₂ Micro Rod*, en *Nano-Micro Letters*, vol. 6, pp. 365-371, 2014, doi: [10.1007/s40820-014-0010-8](https://doi.org/10.1007/s40820-014-0010-8)
- [36] Mohamed, M., Jaafar, J., Ismail, A., Othman, M., y Rahman, M., “Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy”, en *Membrane Characterization* (Hilal, N., Ismail, A. F., Matsuura, T., y Oatley Radcliffe, D., eds.), pp. 3-29, Elsevier, 2017, doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>
- [37] G.P. Haight, Tracy H., B.Z. Shakhashiri, *Reactions of chromium(IV)*, en *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 33, pp. 2169-2175, 1971, [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80578-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80578-X)
- [38] smail, A. A., van de Voort, F. R., y Sedman, J., “Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications”, en *Instrumental Methods in Food Analysis* (Paré, J. y Bélanger, J., eds.), vol. 18 de *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, pp. 93-139, Elsevier, 1997, doi:[https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(97\)80013-3](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(97)80013-3).
- [39] Kaczmarek, A. M., Liu, Y.-Y., Kaczmarek, M. K., Liu, H., Artizzu, F., Carlos, L. D., y Van Der Voort, P., “Developing Luminescent Ratiometric Thermometers Based on a Covalent Organic Framework (COF)”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 5, pp. 1932-1940, 2020, doi:<https://doi.org/10.1002/anie.201913983>.
- [40] Liu, Z., Huang, Y., Chang, S., Zhu, X., Fu, Y., Ma, R., Lu, X., Zhang, F., Zhu, W., y Fan, M., “Highly dispersed Ru nanoparticles on a bipyridine-linked covalent organic framework for efficient photocatalytic CO₂ reduction”, *Sustainable Energy Fuels*, vol. 5, pp. 2871-2876, 2021, doi:[10.1039/D1SE00358E](https://doi.org/10.1039/D1SE00358E).

Anexos

Anexo A. Caracterización estándares del COF

A.1. Espectroscopía infrarroja (IR)

En la Figura A.1 se puede observar el espectro IR del COF TpBpy en polvo una vez sintetizado, junto con sus monómeros (Tp y Bpy). Por un lado, según la figura se indica que el material no contiene trazas de bipyridina (Bpy) en su estructura debido a la ausencia de los picos del enlace N-H entre el rango $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, reportados [36] [38]. También se puede evidenciar la ausencia de los grupos aldehídos (CHO) pertenecientes al monómero Tp en la longitud de onda de 2900 cm^{-1} , junto con la existencia del pico correspondiente al C=O en 1610 cm^{-1} significando que COF TpBpy existía en forma de cetona a través de tautomerismo [26]. Además, en la longitud de onda de 1450 cm^{-1} existe C=N correspondiente a la vibración de estiramiento en la estructura de piridina. Por último, se logra observar la presencia del enlace C=C y C-N en la longitud de onda de 1580 y 1270 cm^{-1} , respectivamente, lo que confirma la exitosa síntesis del COF TpBpy por base de Schiff y la formación del enlace cetona-enamina [26].

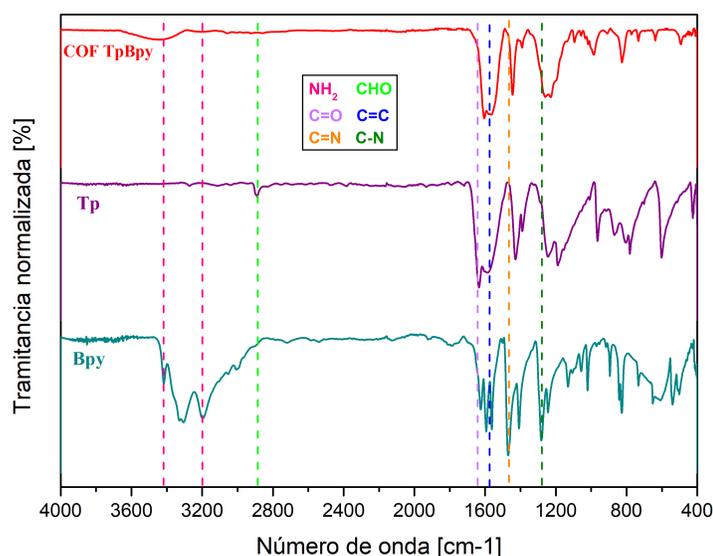


Figura A.1: Espectroscopía infrarroja del COF TpBpy sintetizado.

A.2. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura A.2 se presenta el difractograma del COF TpBpy una vez sintetizado, en él se puede apreciar que el patrón coincide con el patrón simulado del modelo de apilamiento eclipsado en la primera síntesis del COF TpBpy [4]. El primer pico en $2\theta = 3,48^\circ$, se aprecia intenso y según bibliografía correspondería a la reflexión del plano (100) [39], sugiriendo un plano cristalino. También, se observa un pico levemente amplio en $2\theta = 26,61^\circ$ donde se explica la presencia de apilamiento $\pi - \pi$ entre las láminas del COF, encontrándose en el plano (002) [39].

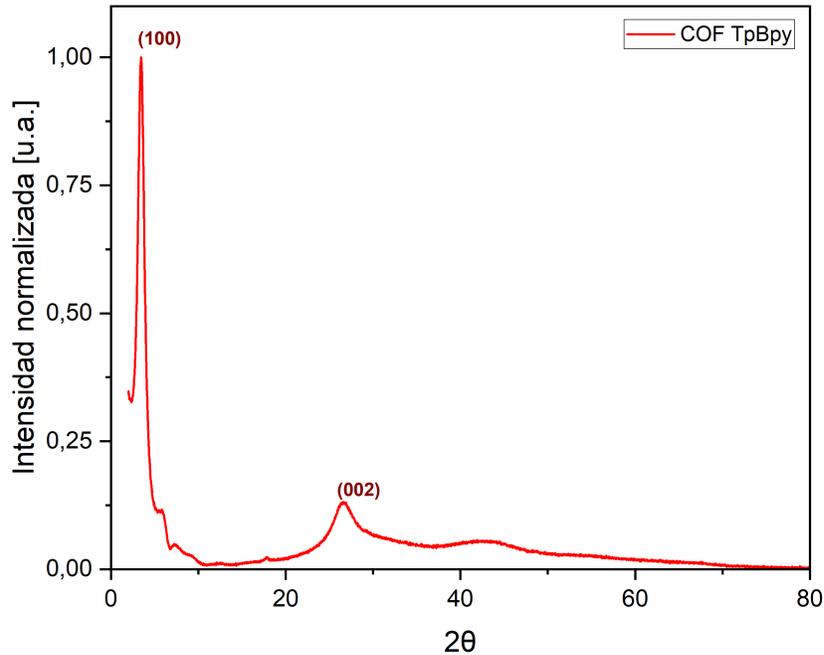


Figura A.2: Difractograma COF TpBpy.

Aplicando la Ley de Bragg, se logra obtener la distancia entre los planos (002) según la existencia del pico $2\theta = 26,61^\circ$. Para ello se tiene la Ecuación A.1 a continuación:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (\text{A.1})$$

Donde n corresponde a un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación (0,154 nm, valor de referencia, cobre), d es el espacio entre los planos y θ es el ángulo entre la radiación y los planos, por lo tanto:

$$1 \cdot 0,154nm = 2d \cdot \text{sen}(26,61^\circ/2)$$

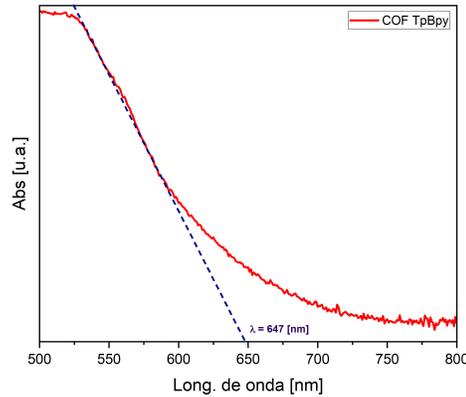
$$d = \frac{0,154nm}{2 \cdot 0,23}$$

$$d = 0,33nm$$

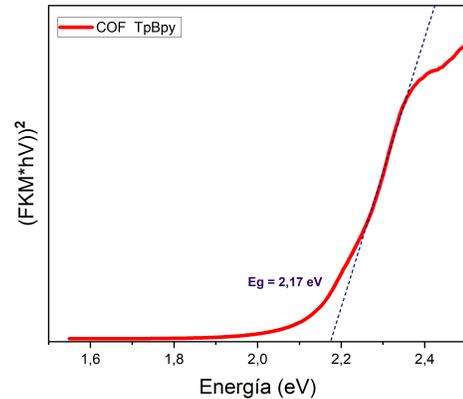
En consecuencia, la distancia entre los planos (002) del apilamiento $\pi - \pi$ es de 3,3 Å, el que según referencia es similar a 3,5 Å [4].

A.3. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

En la Figura A.3 se encuentra el espectro UV-Vis de COF TpBpy siguiendo de manera similar la banda de absorción ubicada por debajo del rango de los 550 nm, abarcando la zona UV-Vis de 195 a 400 nm y la zona visible de 400 a 780 nm, según bibliografía [26] [40]. El borde de absorción se identifica en los 647 nm (ver Figura A.3.a), valor que es aceptable según los 642 nm que se reportan [26]. Por último, se observa la banda prohibida (en inglés, *band gap*) del COF TpBpy identificado por E_g la que se calcula como 2,17 eV (ver Figura A.3.b), comparable con los 2,2 eV que se obtienen de acuerdo a bibliografía para el mismo material [40].



(a) Banda prohibida COF TpBpy



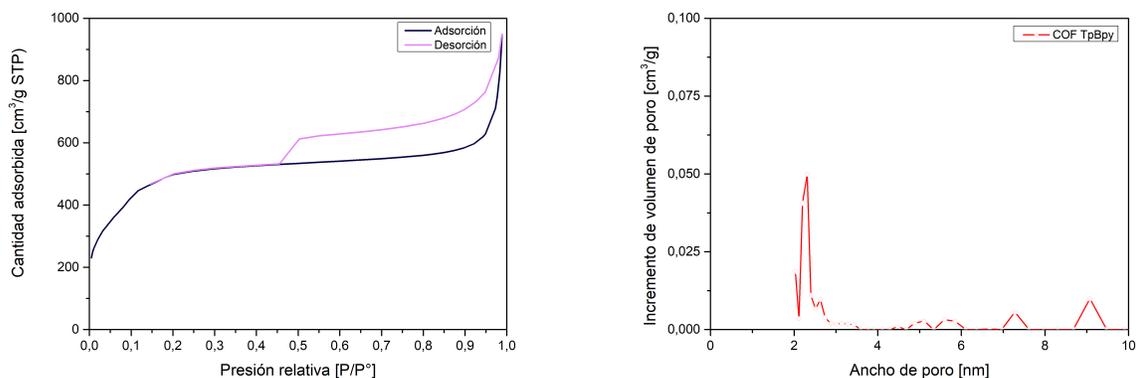
(b) Espectro UV-Vis, COF TpBpy

Figura A.3: Espectro UV-Vis, COF TpBpy

A.4. Isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)

En la Figura A.4 se muestra la isoterma BET de adsorción de gas nitrógeno (N_2) a 77 K, notándose una isoterma de tipo IV, reversible. Según su análisis se tiene que el área de superficie BET es de $1759 m^2/g$, valor que no difiere con el valor reportado en bibliografía, $1746 m^2/g$ [4]. La distribución del tamaño de los poros se investiga utilizando la teoría

funcional de la densidad no local (NLDFT, en inglés, *Non-Linear Density Functional Theory*) con forma de poro *slit*, donde su tamaño es de 1,13 nm, similar a lo que se encuentra reportado en bibliografía (0,5-2,3 nm) [31]. Por lo tanto, lo antes mencionado indica que el COF TpBpy a estudiar presenta una estructura mesoporosa con alta área superficial, favoreciendo difusión y adsorción de especies [26].



(a) Isotherma lineal para COF TpBpy

(b) Distribución de poro para COF TpBpy

Figura A.4: Isotherma de adsorción y desorción de N_2 , COF TpBpy.

A.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura A.5 se presenta TGA del COF TpBpy, donde es de interés la derivada del peso ya que indica los cambios de degradación que pueda tener la muestra. Al principio de la gráfica se puede observar que a los 49,1°C existe un leve pico asociando una pérdida de un 3% de peso el que corresponde a la evaporación de acetona y agua residual de la muestra. También, se puede apreciar un pico significativo alrededor de 456°C, el cual se atribuye a una pérdida de un 20% de peso entre los 272°C y 501°C explicándose como el rango en que el COF se descompone. Además se puede observar una tercera zona en el rango 501 a 700 °C asociado al quemado de material carbonoso [6]. Con lo antes mencionado se puede ver que el COF TpBpy es estable hasta aproximadamente los 400°C [4].

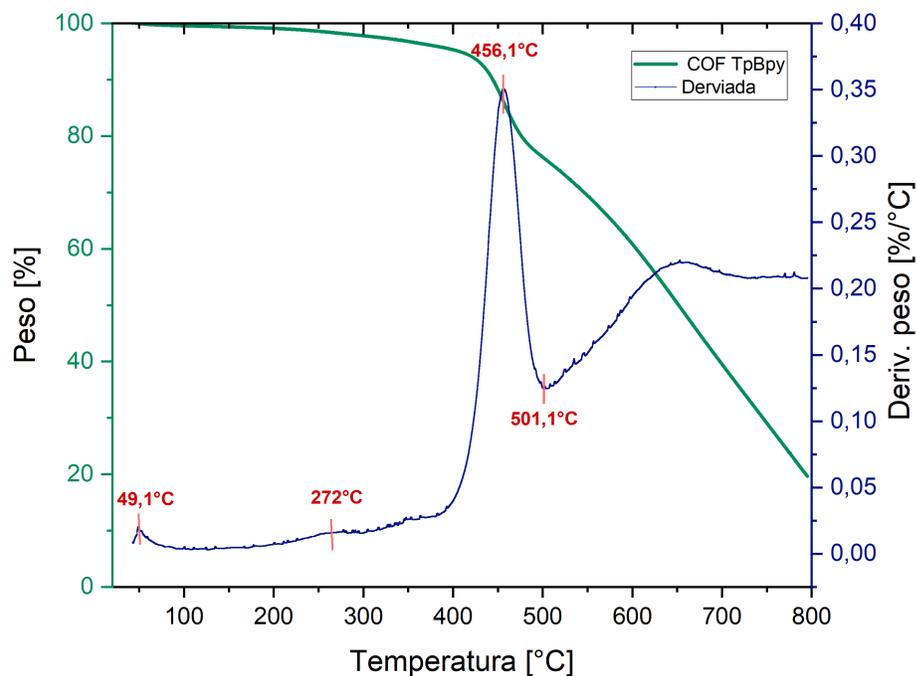
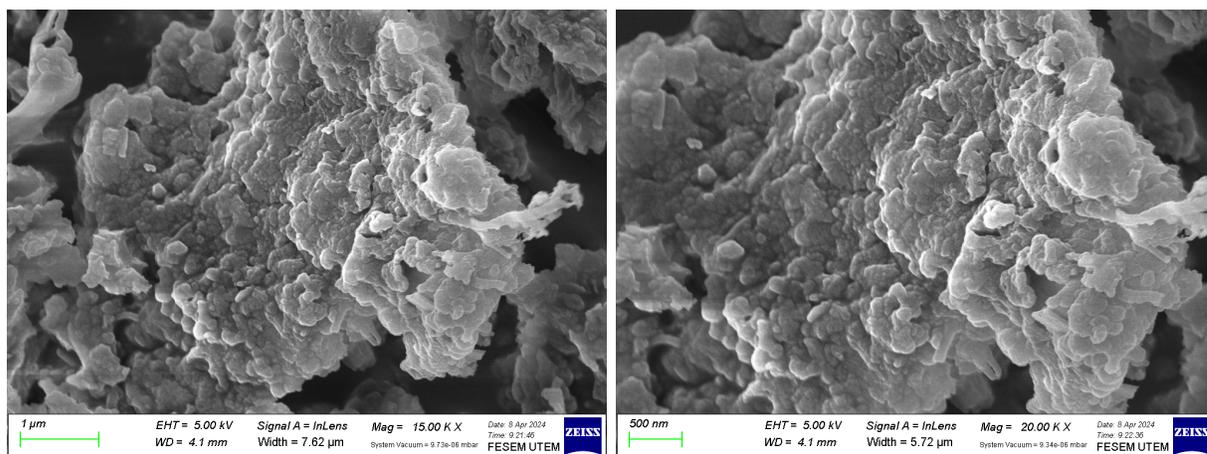


Figura A.5: Análisis termogravimétrico COF TpBpy.

A.6. Microscopía de barrido electrónico (SEM) y Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La morfología del COF TpBpy se logra observar en la Figura A.6 donde se distingue la existencia de una estructura irregular en la que se notan capas formadas por láminas, siendo congruente con la naturaleza 2D de COF TpBpy [27].



(a) SEM COF TpBpy a 1 μm

(b) SEM COF TptBpy a 500 nm

Figura A.6: Microscopía de barrido electrónico (SEM), COF TpBpy.

En la Figura A.7 se puede apreciar el mapeo de elementos del material COF TpBpy, donde se relacionan 3 colores primordiales, azul, rojo y celeste los que identifican una distribución homogénea de especies que forman el material de estudio según literatura [26], correspondientes a carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O), respectivamente.

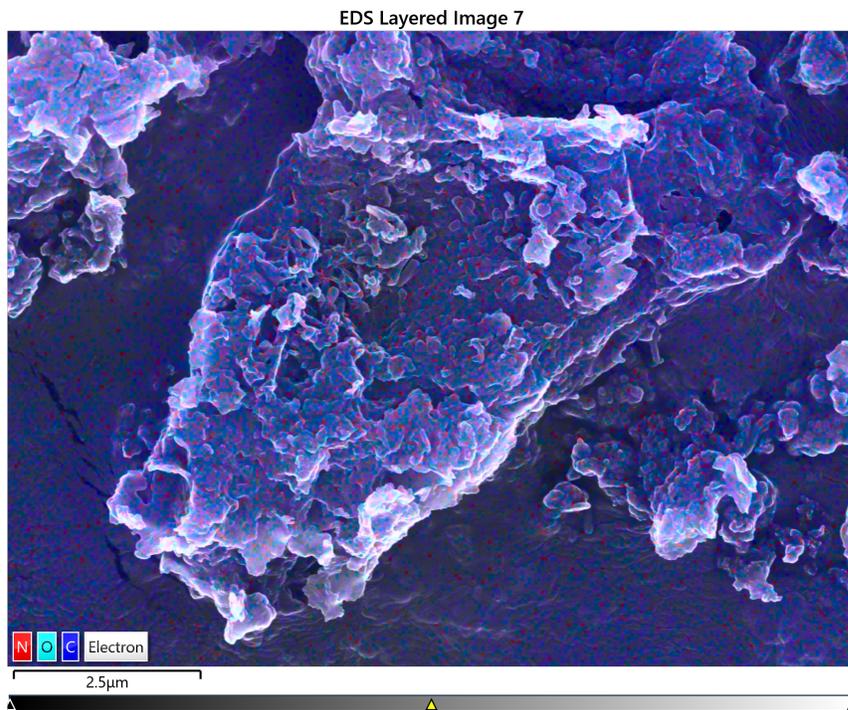


Figura A.7: Mapeo elemental, COF TpBpy.

Por otro lado, en la Figura A.8 se observa el espectro de rayos X recibidos y procesados por el detector en función de la energía de los niveles atómicos de los elementos detectados, junto con su análisis elemental dando como resultado el porcentaje de composición en la imagen examinada. Producto de ello, se permite observar que el mayor pico corresponde a carbono (84,4%) siendo éste el mayor elemento que compone el COF TpBpy, junto con nitrógeno (8,2%) y oxígeno (7,4%), respectivamente.

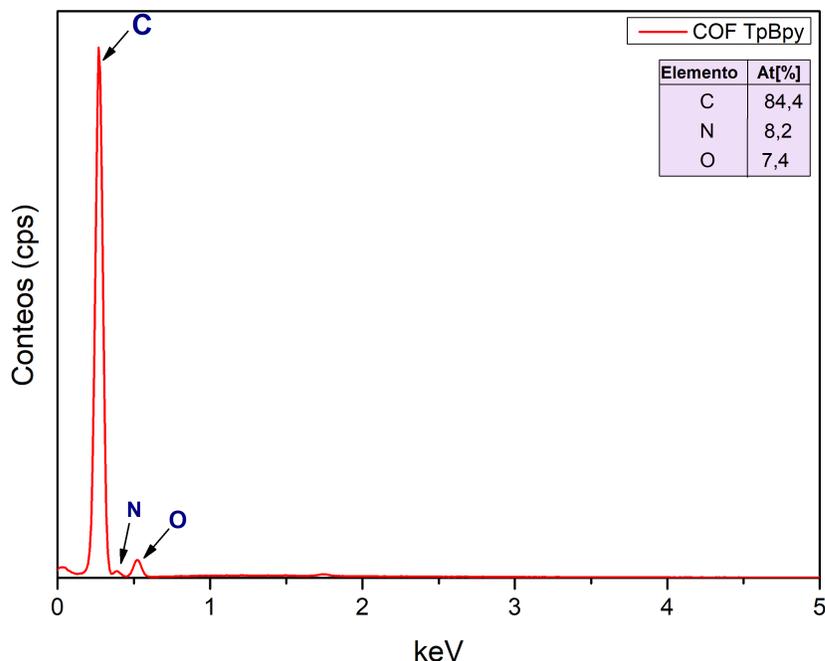


Figura A.8: Análisis por dispersión de rayos X (EDS) del COF TpBpy.

A.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, en inglés, *X-ray photoelectron spectroscopy*)

En la Figura A.9 se puede observar el espectro XPS para el COF TpBpy donde se encuentran picos asociados a carbono, nitrógeno, oxígeno y la ausencia de cromo que se representa en la zona demarcada. Junto a ello se aprecia la hibridación del tipo 1s para cada elemento donde en el caso del carbono existen cuatro picos con valor igual a 284, 285, 287 y 288 eV que corresponden a la formación de enlace de $C = C$, $C - N$, $C = N$ y $C = O$, respectivamente. Lo anterior se relaciona directamente con el espectro infrarrojo (ver Figura A.1), confirmando la existencia de los enlaces y siendo congruente con lo reportado por literatura [26]. Por otro lado, se puede ver que para el nitrógeno existen dos picos relevantes con valor igual a 399 y 398 eV que corresponden a la formación de enlace $C - N - H$ y $C - N = C$, respectivamente, lo cual es coherente con lo reportado por literatura [26]. Por último, para el oxígeno se pueden notar tres picos con valor igual a 530, 531 y 533 eV correspondiente a la formación de enlace $O - H$, $C = O$ y $C = N - OH$, respectivamente.

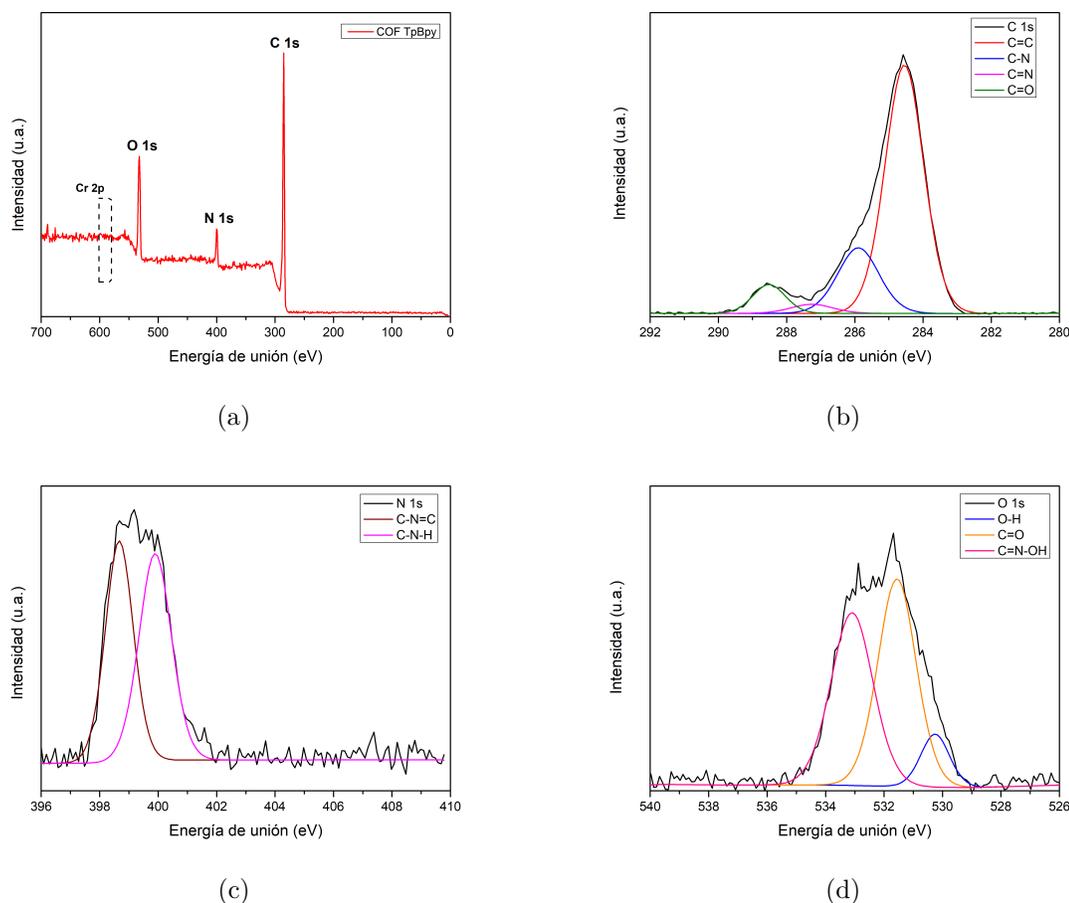


Figura A.9: (a) Espectro XPS de COF TpBpy. (b) C 1s. (c) N 1s. (d) O 1s.

Anexo B. Materiales e instrumentación utilizada

En el proceso de síntesis del COF se utiliza 2,2' - *bipiridina* 5,5' - *diamina* (Bpy) y 2,4,6 - *trihidrox* - 1,3,5 - *bencenotricarboaldehído* (Tp), ambas con 95% de pureza sintetizadas en Angene y ácido p-toluensulfónico monohidratado (PTSA) sintetizado en Sigma-Aldrich. Como solvente se utilizan N,N-Dimetilacetamida y acetona, ambas en grado para análisis. Para la metodología en fase oscura y fase luz se utiliza dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en grado para análisis sintetizado por Sigma-Aldrich, ácido nítrico (HNO_3) al 67,5%, agua destilada, 1,5-difenilcarbazida en grado para análisis sintetizada por Sigma-Aldrich y acetona en grado para análisis.

Con respecto a los equipos utilizados, se tiene que para la síntesis del COF se usó un horno para la síntesis (memmert), horno de secado al vacío (LabTech LVO-2030), bomba de vacío (Rocker Chemker 410), balanza Radwag (AS821220.R2), agitador (DLAB MSH280-Pro LabTech) y manta calefactora (BIOBASE) ubicados en Laboratorio de Nanomateriales y Polímeros del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales (DIQBM). En tanto a los equipos utilizados en las caracterizaciones se puede mencionar que para los espec-

tros FTIR se utiliza el equipo Thermo Nicolet iS10 usando OMNICTM Spectra Software, para análisis termogavimétrico (TGA) se utiliza el equipo TA Instrument Universal Analysis 2000, ambos ubicados en Laboratorio de Caracterización de Materiales del DIQBM, para el difractograma el equipo es marca Bruker D8 Advance, ubicado en Laboratorio de Cristalografía y Difracción de rayos X del Departamento de Física, para el análisis BET se utiliza el equipo 3FLEX Surface Characterization ubicado en Laboratorio de catálisis y energía del DIQBM, cabe mencionar que todos los equipos mencionados con anterioridad se encuentran en las dependencias de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Por otro lado, para el espectro UV-Vis y reflectancia difusa se utiliza el equipo (Jasco V-730) usando el software Spectra Manager con la función de reflectancia, ubicado en la Facultad de Ciencias del Campus Juan Gómez Millas de la Universidad de Chile. Para realizar el estudio morfológico mediante SEM/EDS se utiliza el equipo GeminiSEM 360 ubicado en las dependencias del Programa Institucional de Fomento a la Investigación, Desarrollo e Innovación (PIDi) de la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM). Por último, para realizar XPS se utiliza el equipo espectrómetro K-Alpha de Thermo-Scientific ubicado en la Universidad de Alicante, España.

Para realizar las metodologías de fase oscura y fase lumínica se utilizó pesa radwag (AS220.R2), agitador (LabTech, LMS-1003 Hotplate Stirrer), simulador solar (DRIEL LSS-7120) y espectrofotómetro (Jasco V-730) usando el software de análisis Spectra Manager con la función de absorción, todos ubicados en Laboratorio de Investigación, Materiales Inorgánicos Nanoestructurados de la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM). Además, una vez terminada la fase oscura y fase lumínica se utilizó bomba de vacío (Rocker Chemker 410), horno de secado al vacío (LabTech LVO-2030) y balanza Radwag (AS821220.R2) ubicados en Laboratorio de Nanomateriales y Polímeros del DIQBM. Luego, se usó un porta muestra para SEM/EDS, cinta de carbón y un baño en oro el que se realizó utilizando el equipo Sputter Coater 108 auto de la marca CRESSINGTO del Laboratorio de Nanotecnología y Materiales Avanzados de la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM). Para hacer SEM/EDS se hizo uso del equipo GeminiSEM 360 ubicado en las dependencias del Programa Institucional de Fomento a la Investigación, Desarrollo e Innovación (PIDi) de la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM). Finalmente, para realizar XPS se utiliza el equipo espectrómetro K-Alpha de Thermo-Scientific ubicado en la Universidad de Alicante, España.

Anexo C. Metodología



(a) Fase oscura

(b) Fase lumínica

Figura C.1: Fotografía del proceso adsorción/reducción del COF TpBpy.

3 ppm



5 ppm



Figura C.2: Fotografía del contaminante (3 y 5 ppm) con su indicador (difenilcarbazida).

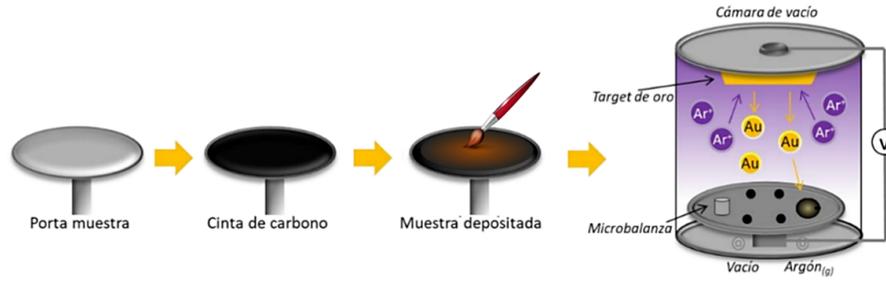


Figura C.3: Metodología de las muestras para SEM/EDS.

Anexo D. Resultados complementarios

D.1. Fase oscura

Para el cálculo de Q_t se debe seguir en primer lugar la Ley de Lambert-Beer (ver Ecuación D.1):

$$A = b \cdot \epsilon \cdot M \quad (\text{D.1})$$

Donde A es la absorbancia, b el paso óptico (1 cm), ϵ el coeficiente de extinción molar y M la molaridad (mol/L). Luego, al encontrar el valor de " ϵ ", se puede calcular la molaridad para los distintos tiempos de adsorción y junto con ello poder encontrar el valor de C/C_0 para cada medición, como la concentración molar en el tiempo versus la concentración molar inicial. Una vez encontrado el valor de las concentraciones en el tiempo se calcula el valor de Q_t donde se hace uso de la Ecuación D.2, con la masa del catalizador igual a 0,005 gr y el volumen del contaminante como 0,025 L.

$$Q_t(\text{mg/gr}) = \frac{(C_0 - C(t))(\text{mg/L})}{\text{Masa catalizador (gr)}} \cdot V(L) \quad (\text{D.2})$$

Por ejemplo, tomando los datos para la concentración de 3 ppm a los 240 minutos se tiene que, en primer lugar, encontrar la longitud de onda donde se encuentre el máximo de absorbancia (A) a los 0 minutos (541,8 nm) y con ello identificar las absorbancias asociadas a la longitud de onda encontrada (ver Tabla D.1). Luego, se tiene que la molaridad (M) de 3 ppm de cromo es igual a $5,78 \cdot 10^{-5}$ mol/L (considerando $\text{PM}(\text{Cr})=51,9$ gr/mol). Reemplazando los datos en la Ecuación D.1 y despejando ϵ , se tiene:

$$\epsilon = \frac{2,01}{1 \cdot 5,78 \cdot 10^{-5}} = 34901,7$$

Ya con el valor de ϵ calculado, se espera poder encontrar las molaridades para cada absorbancia (A) en el transcurso del tiempo asociada a una longitud de onda de 541,8 nm. Lo anterior se calcula utilizando la Ecuación D.1 y despejando M . Por ejemplo, para un tiempo de 30 minutos se tiene:

$$M = \frac{0,0,82}{1 \cdot 34901,7} = 2,35 \cdot 10^{-5}$$

Para encontrar el valor de Q_t se debe seguir la Ecuación D.2 donde, en primer lugar, se debe encontrar las concentraciones cambiando sus unidades de medida de mol/L a mg/L en cada tiempo de absorción (lo que se calcula utilizando el peso molar del cromo), y además, se considera una masa de catalizador igual a 0,005 gr y un volumen del contaminante igual a 0,025 mL. Por ejemplo, para un tiempo de 30 minutos se tiene:

$$Q_t = \frac{3 - 1,219}{0,005} \cdot 0,025 = 8,902$$

Paralelamente se puede calcular $C(t)/C_0$ como la concentración molar en el tiempo (t) dividido en la concentración molar inicial. Por ejemplo, a los 0 y 30 minutos el resultado de C/C_0 corresponde a:

$$C/C_0 = \frac{5,78 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-5}}{5,78 \cdot 10^{-5}} = 1$$

$$C/C_0 = \frac{2,35 \cdot 10^{-5}}{5,78 \cdot 10^{-5}} = 0,406$$

Cabe destacar que la metodología explicada con anterioridad se repite para cada tiempo en este ejemplo (ver Tabla D.1) y para cada cálculo de Q_t a las distintas concentraciones del contaminante.

Tabla D.1: Datos y resultados obtenidos para la absorbancia de 3 ppm en 240 minutos.

T (min)	Abs (541,8 nm)	Abs (mol/L)	C(t)/C0	Abs (mg/L)	Qt (mg/gr)
0	2,0174	5,78,E-05	1	3	0
30	0,8202	2,35,E-05	0,406	1,220	8,902
60	0,5282	1,51,E-05	0,261	0,785	11,073
90	0,4409	1,26,E-05	0,218	0,656	11,722
120	0,4410	1,26,E-05	0,218	0,656	11,721
150	0,1484	4,25,E-06	0,073	0,221	13,897
180	0,2621	7,51,E-06	0,129	0,390	13,051
210	0,4248	1,22,E-05	0,210	0,632	11,841
240	0,4375	1,25,E-05	0,216	0,651	11,747

En la Figura D.1 se pueden observar los espectros de absorción para el cálculo de Q_t .

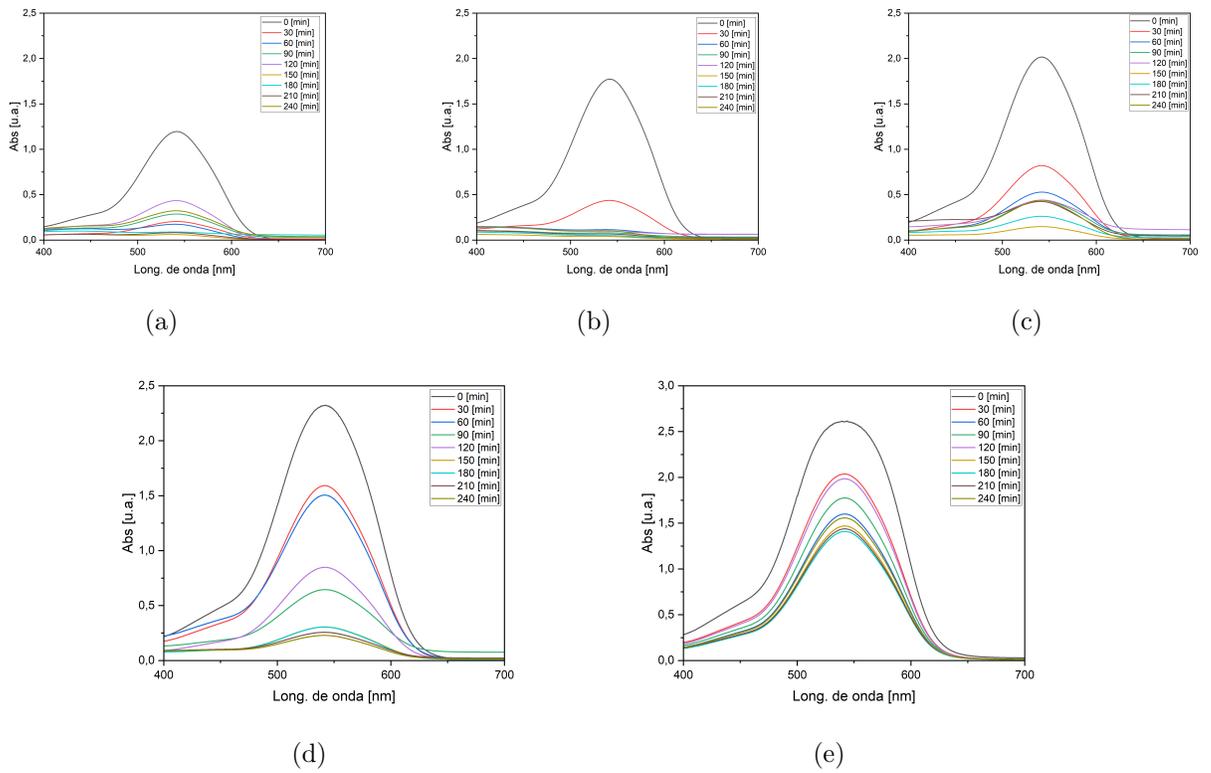
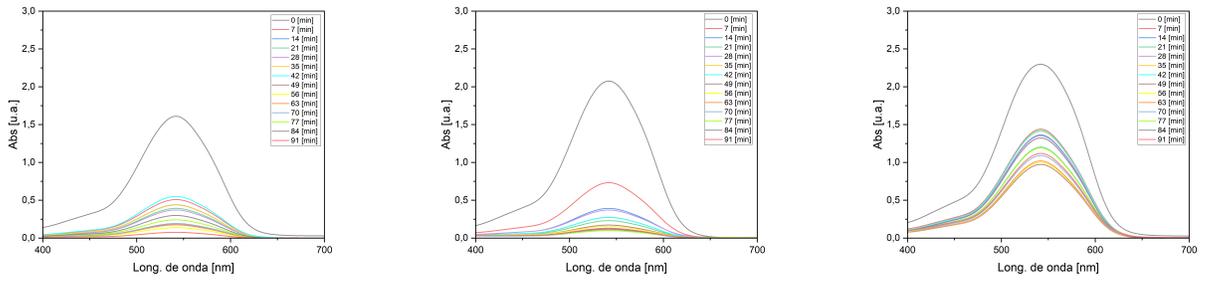
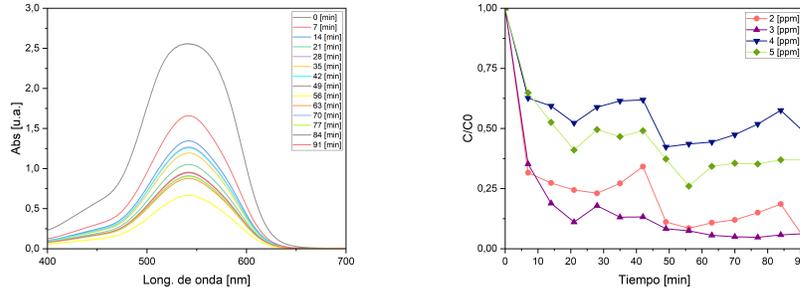


Figura D.1: (a) Absorción de 1ppm en 240 min. (b) Absorción de 2ppm en 240 min. (c) Absorción de 3ppm en 240 min. (d) Absorción de 4ppm en 240 min. (e) Absorción de 5ppm en 240 min.

En las siguientes figuras se tienen los espectros de absorción de la segunda y tercera ronda (a 90 minutos) junto con sus gráficas de C/C_0 versus tiempo.

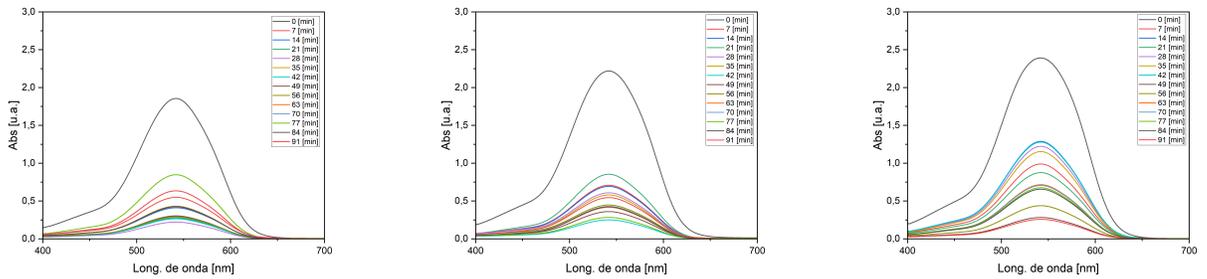


(a) Absorción de 2ppm en 90 min (b) Absorción de 3ppm en 90 min (c) Absorción de 4ppm en 90 min

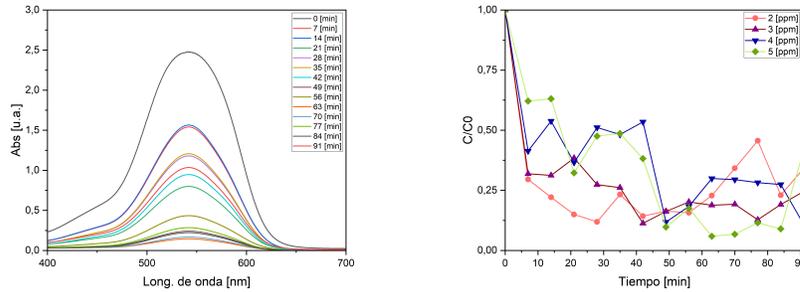


(d) Absorción de 5ppm en 90 min (e) Cinética de adsorción de Cr(VI) en 90 min

Figura D.2: Espectros y cinética de adsorción, 2° ronda.



(a) Absorción de 2ppm en 90 min (b) Absorción de 3ppm en 90 min (c) Absorción de 4ppm en 90 min



(d) Absorción de 5ppm en 90 min (e) Cinética de adsorción de Cr(VI) en 90 min

Figura D.3: Espectros y cinética de adsorción, 3° ronda.

En la Figura D.4 se muestra la primera ronda de experiencia del proceso de desorción, la que se realiza con menos mediciones que las nombradas en el Sección 3.2.1.

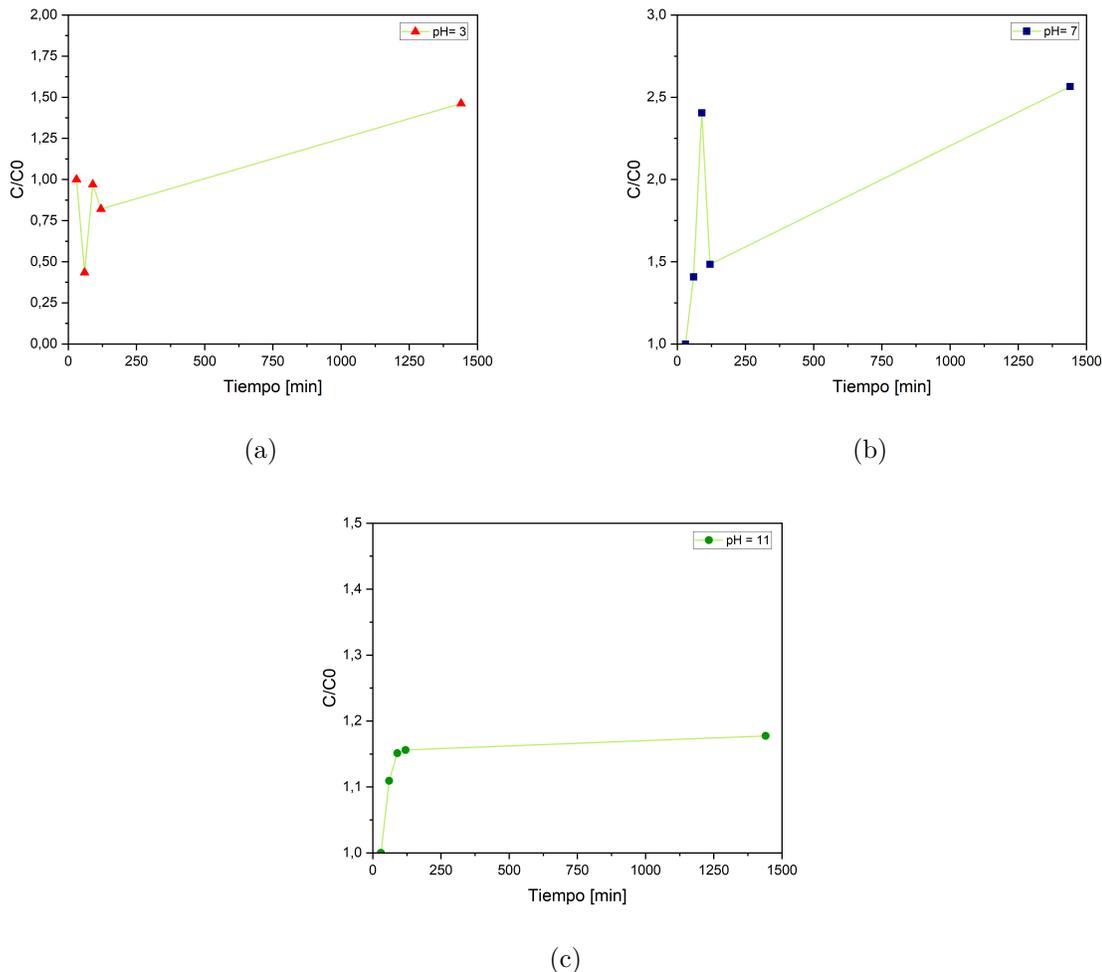


Figura D.4: (a) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=3. (b) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=7. (b) Cinética de desorción del COF TpBpy a pH=11. Primera ronda.

D.2. Fase lumínica

Para el cálculo de $R\%$ se utiliza la siguiente ecuación:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) \cdot 100\% \quad (D.3)$$

Donde R es la eficiencia de remoción medida en porcentaje, $C(t)$ es la concentración molar del contaminante en el tiempo t y C_0 es la concentración molar inicial del contaminante.

Por ejemplo, para calcular cuánto porcentaje de contaminante se adsorbe/reduce para una concentración de 3ppm, se tiene que según la Figura 4.8, $C(t)/C_0$ a los 30 minutos es igual

a 0,0175, por lo tanto la ecuación quedaría como:

$$R(\%) = (1 - 0,0175) \cdot 100\% = 98,2\%$$

En las siguientes figuras se tienen los espectros de absorción/reducción de la primera y segunda experiencia junto con su desviación estándar para 3 y 5 ppm.

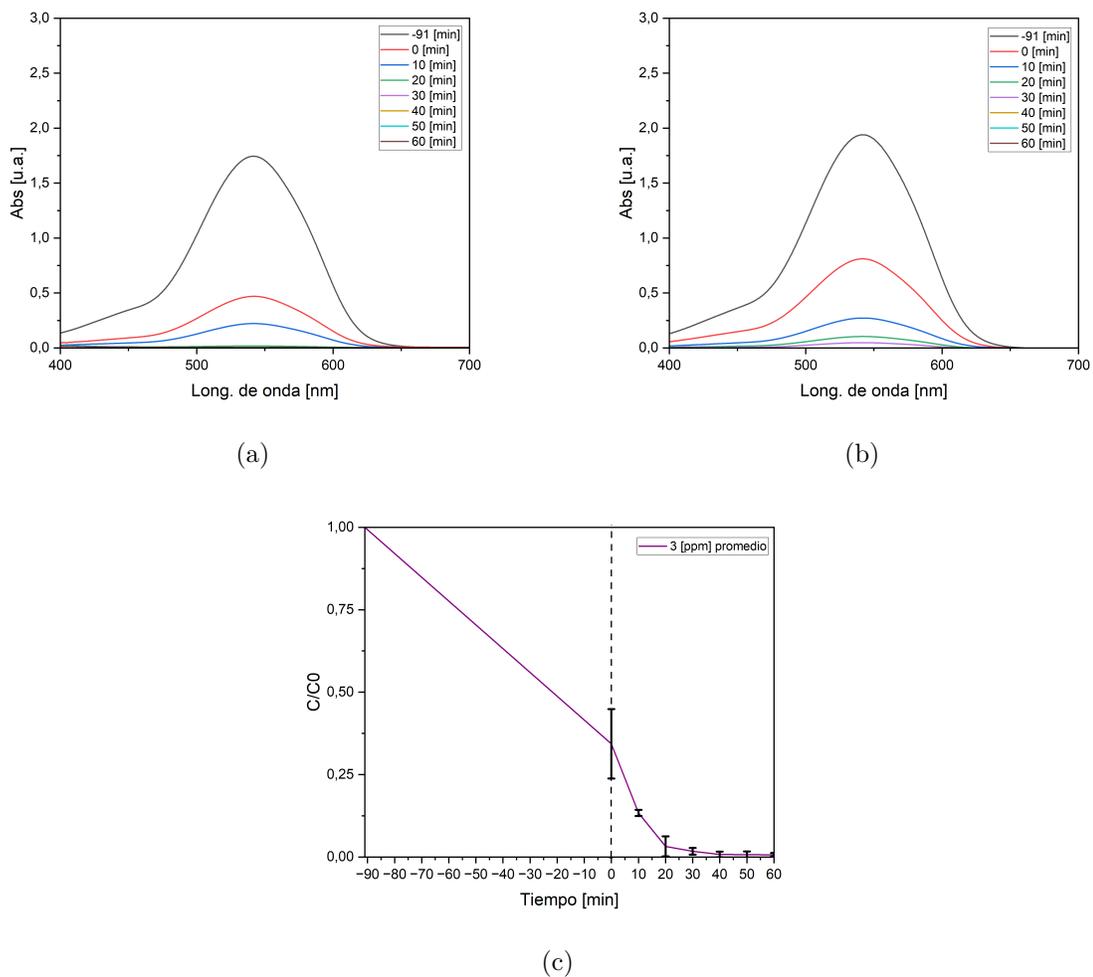
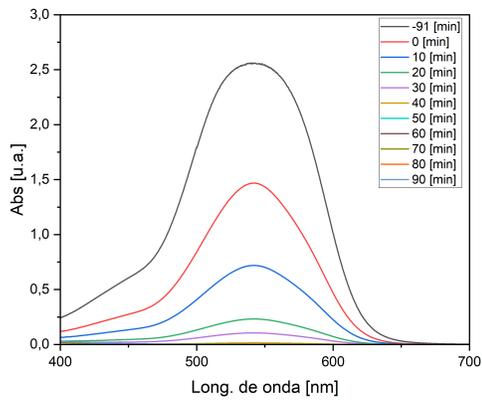
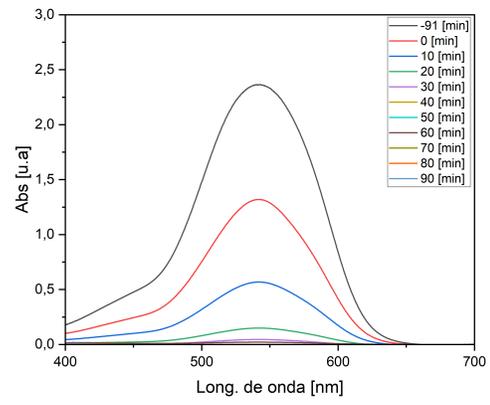


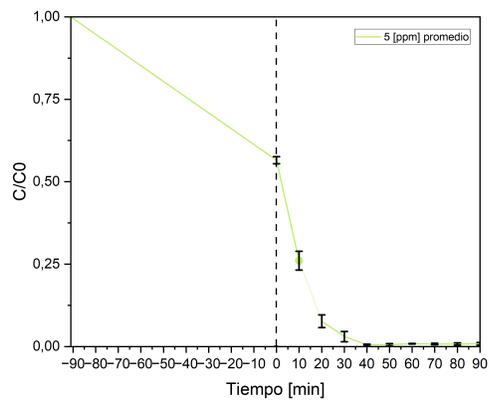
Figura D.5: (a) Reducción Cr(VI) 3ppm, 1º experiencia. (b) Reducción Cr(VI) 3ppm, 2º experiencia. (c) Cinética de reducción y desviación estándar, 3ppm.



(a)



(b)



(c)

Figura D.6: (a) Reducción Cr(VI) 5ppm, 1º experiencia. (b) Reducción Cr(VI) 5ppm, 2º experiencia. (c) Cinética de reducción y desviación estándar, 5ppm.