



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE  
POLI(HEPTAZIN IMIDA) EN  
ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub>**

*Por*

Álvaro Cuevas Prieto

Oviedo, febrero de 2025

## **AGRADECIMIENTOS**

Estas líneas están dedicadas a todas las personas que he conocido y me han prestado su apoyo en el desarrollo de este trabajo, queriendo agradecer su labor y dedicación.

En primer lugar, mi tutor Salvador, quien depositó su confianza en mí, así como su consejo y supervisión. Por otro lado, mi cotutor Igor, con quien estuve a pie de laboratorio y con el que compartí tantas dudas, propuestas e hipótesis sobre experimentos y resultados.

A todos los integrantes del grupo de Catálisis Reactores y Control, en especial a mis compañeros de sala, quienes no sólo me integraron desde el primer día, si no que me ayudaron y aconsejaron siempre que estuvo en su mano.

En especial, quiero darle las gracias a Pedro, no sólo por su inmensa ayuda si no por su dedicación, tiempo y esfuerzo a la investigación, y por acabar siendo un gran amigo.

Por último, quiero darle las gracias a toda la gente que me apoyó y soportó en el transcurso de este camino: familia, amigos, compañeros de clase...  
¡GRACIAS A TODOS!

## RESUMEN

En el presente trabajo se han estudiado los nitruros de carbono como potenciales adsorbentes de CO<sub>2</sub>. Se ha encontrado que los nitruros de carbono poliméricos covalentes (PCN) amorfos, a pesar de la presencia en su estructura de grupos aminos, muestran una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> prácticamente nula. Por ello, partiendo de la hipótesis de la importancia de la cristalinidad para la captura de dióxido de carbono por estos materiales, el estudio se ha centrado en los nitruros de carbono iónicos conocidos como poly(heptazin imidas) (PHIs). Las muestras de PHI se han sintetizado empleando el método de las sales fundidas, el cual permitió lograr una mayor cristalinidad del material. El estudio de la estructura cristalina de los materiales sintetizados se realizó mediante estudios de difracción de rayos X de polvo (DRX).

Además, se sometió a las muestras de PHI (en concreto al NaPHI) a procesos de intercambio iónico y protonación para el estudio de la influencia del tipo de catión contenido en la red de PHI en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, estudiando la eficacia del intercambio mediante ICP-MS y EDX.

Tras una optimización de las condiciones de síntesis de las muestras en base a la caracterización de la cristalinidad, se estudió su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> observándose que esta es significativamente mayor para el CO<sub>2</sub> que para el N<sub>2</sub>, alcanzando valores de adsorción de CO<sub>2</sub> de 3.79 mmol/g a 30°C para la muestra de NaPHI. La capacidad de adsorción se determinó realizando estudios de termogravimetría y se contrastó obteniendo isothermas de adsorción mediante mediciones manométricas, obteniendo resultados similares. La capacidad de adsorción del NaPHI a diferentes temperaturas se comparó con la de zeolitas comerciales empleadas en adsorción de CO<sub>2</sub> como la 5A y la 13X, superándolas en muchos casos, especialmente a temperaturas de adsorción elevadas, típicas en procesos de captura de CO<sub>2</sub> en gases de post-combustión.

Por otro lado, se estudió la selectividad de la adsorción del CO<sub>2</sub> frente al N<sub>2</sub> empleando el modelo IAST (por sus siglas en inglés Ideal Adsorption Solution Theory), para lo que se ajustaron los datos experimentales de isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> a los modelos Dual Site Langmuir y Henry respectivamente, comprobando que los materiales

sintetizados tienen mayor afinidad por el CO<sub>2</sub> que por el N<sub>2</sub>, pudiendo obtener CO<sub>2</sub> en concentraciones superiores al 96% a partir de corrientes con un contenido de CO<sub>2</sub> del 7%. Además, los materiales fueron sometidos a ciclos de adsorción-desorción para simular las condiciones de trabajo en aplicaciones industriales de captura de CO<sub>2</sub>, exhibiendo una buena estabilidad en dicho escenario, concluyendo que su empleo como adsorbentes de CO<sub>2</sub> es prometedor (a falta de realizar más estudios sobre la influencia de otros gases diferentes al N<sub>2</sub> en la mezcla de gases a tratar) debido a su bajo coste y elevada selectividad y estabilidad.

## ***EXECUTIVE SUMMARY***

In this work, carbon nitrides have been studied as potential CO<sub>2</sub> adsorbents. It was found that amorphous covalent polymeric carbon nitrides (PCNs), despite the presence of amino groups in their structure, show almost no CO<sub>2</sub> adsorption capacity. Therefore, based on the hypothesis of the importance of crystallinity for carbon dioxide capture by these materials, the study focused on ionic carbon nitrides known as poly(heptazine imides) (PHIs). PHI samples were synthesized using the molten salt method, which allowed for greater crystallinity of the material. The crystalline structure of the synthesized materials was studied using powder X-ray diffraction (XRD).

Additionally, PHI samples (specifically NaPHI) were subjected to ion exchange and protonation processes to study the influence of the type of cation contained in the PHI network on CO<sub>2</sub> adsorption capacity, studying the effectiveness of the exchange using ICP-MS and EDX.

After an optimization of the synthesis conditions of the samples based on crystallinity characterization, their CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption capacities were studied, showing significantly higher CO<sub>2</sub> adsorption compared to N<sub>2</sub>, reaching CO<sub>2</sub> adsorption values of 3.79 mmol/g at 30°C for the NaPHI sample. The adsorption capacity was determined by thermogravimetric studies and confirmed by obtaining adsorption isotherms through manometric measurements, yielding similar results. The adsorption capacity of NaPHI at different temperatures was compared with that of commercial zeolites used in CO<sub>2</sub> adsorption, such as 5A and 13X, surpassing them in many cases, especially at high adsorption temperatures, typical in CO<sub>2</sub> capture processes from post-combustion gases.

Moreover, the selectivity of CO<sub>2</sub> adsorption over N<sub>2</sub> was studied using the Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) model, fitting the experimental adsorption isotherm data of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> to the Dual Site Langmuir and Henry models, respectively, confirming that the synthesized materials have a higher affinity for CO<sub>2</sub> than for N<sub>2</sub>, being able to obtain CO<sub>2</sub> concentrations above 96% from streams with a CO<sub>2</sub> content of 7%. Additionally, the materials were subjected to adsorption-desorption cycles to simulate working conditions in industrial CO<sub>2</sub> capture applications, exhibiting good stability in this scenario, concluding that

their use as CO<sub>2</sub> adsorbents is promising (pending further studies on the influence of other gases different from N<sub>2</sub> in the gas mixture to be treated) due to their low cost and high selectivity and stability.

# ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. OBJETO</b>  | <b>13</b> |
| <b>2. CONSIDERACIONES BÁSICAS</b>   | <b>16</b> |
| 2.1. Adsorbentes de CO <sub>2</sub>   | 17        |
| 2.2. Tipos de nitruros de carbono, estructura y síntesis                                | 21        |
| <b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>  | <b>26</b> |
| 3.1. Materiales y reactivos   | 27        |
| 3.2. Síntesis, intercambio iónico y protonación   | 29        |
| 3.2.1. Síntesis de nitruros de carbono iónicos (PHIs)                                   | 29        |
| 3.2.2. Intercambio iónico   | 30        |
| 3.2.3. Protonación  | 31        |
| 3.3. Caracterización y estudio de la capacidad de adsorción                             | 31        |
| 3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)  | 31        |
| 3.3.2. Termogravimetría (TG)  | 33        |
| 3.3.3. Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)              | 34        |
| 3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)   | 34        |
| 3.3.5. Isotermas de adsorción   | 35        |
| <b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>  | <b>37</b> |
| 4.1. Optimización de las condiciones de síntesis  | 38        |
| 4.2. Optimización de las condiciones de adsorción                                       | 45        |
| 4.3. Síntesis de PCN y comparación con NaPHI  | 46        |
| 4.4. Adsorción de CO <sub>2</sub> por NaPHI intercambiado iónicamente                   | 48        |
| 4.4.1. Introducción   | 48        |
| 4.4.2. Caracterización de las muestras protonadas e intercambiadas                      | 49        |
| 4.4.3. Estudio de la capacidad de adsorción de las muestras protonadas e intercambiadas | 51        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.4.4. Normalización de las capacidades de adsorción  | 53        |
| <b>4.5. Estudios de adsorción volumétrica</b>   | <b>57</b> |
| <b>4.6. SEM y EDX</b>   | <b>62</b> |
| <b>4.7. Comparación con zeolitas</b>  | <b>63</b> |
| <b>4.8. Modelización de la adsorción. selectividad de adsorción en mezclas mediante<br/>“Ideal Adsorption Solution Theory” (IAST)</b> | <b>66</b> |
| <b>4.9. Ciclos adsorción-desorción</b>  | <b>72</b> |
| <b>5. CONCLUSIONES</b>  | <b>75</b> |
| <b>6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>  | <b>78</b> |
| <b>APÉNDICES</b>  | <b>83</b> |
| <b>A. Lista de símbolos</b>   | <b>84</b> |



## ÍNDICE DE TABLAS

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Tabla I    | Información de la melamina empleada   | 27 |
| Tabla II   | Información del cloruro de sodio empleado   | 27 |
| Tabla III  | Información del cloruro de potasio empleado   | 27 |
| Tabla IV   | Información del cloruro de rubidio empleado   | 27 |
| Tabla V    | Información del cloruro de cesio empleado   | 28 |
| Tabla VI   | Información del cloruro de calcio empleado  | 28 |
| Tabla VII  | Información del ácido clorhídrico empleado  | 28 |
| Tabla VIII | Información de la dicianidamida empleada  | 28 |
| Tabla IX   | Resultados de los análisis de ICP-MS de las muestras de NaPHI intercambiadas iónicamente y protonadas   | 49 |
| Tabla X    | Capacidades de adsorción máximas de CO <sub>2</sub> obtenidas en TG con temperatura de pretratamiento de 200°C normalizadas por masa inicial de muestra (a), por masa de muestra desgasificada (b) y por masa de muestra desgasificada excluyendo la masa de los cationes, marco de PHI (c) | 56 |
| Tabla XI   | Adsorción de CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> normalizada por masa de adsorbente desgasificado en mmol/g obtenida mediante experimentos en TG y volumétricos a diferentes temperaturas  | 61 |
| Tabla XII  | Porcentajes atómicos aproximados obtenidos por EDX  | 63 |
| Tabla XIII | Comparación de las capacidades de adsorción de CO <sub>2</sub> de NaPHI y zeolita 13X bajo diferentes temperaturas de adsorción   | 65 |
| Tabla XIV  | Constantes del modelo DSL para la adsorción de CO <sub>2</sub>  | 69 |
| Tabla XV   | Constantes del modelo de Henry para la adsorción de N <sub>2</sub>  | 69 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figura 1  | Modelo molecular de la estructura del canal de un MOF formado por ácido benzodicarboxílico conectando los clústeres de zinc-oxígeno.         | 19 |
| Figura 2  | Estructura general de una zeolita.   | 20 |
| Figura 3  | Estructura molecular de los isómeros de la triazina.   | 21 |
| Figura 4  | Estructura molecular de la heptazina.  | 21 |
| Figura 5  | Estructura molecular de la melamina.   | 21 |
| Figura 6  | Rutas de síntesis de diferentes tipos de nitruros de carbono.  | 23 |
| Figura 7  | Clasificación de nitruros de carbono poliméricos (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).   | 23 |
| Figura 8  | Muestras de NaPHI tras su síntesis en la mufla.  | 29 |
| Figura 9  | Membranas de diálisis con NaPHI: (I) inicialmente, (II) tras 3 días de diálisis.   | 30 |
| Figura 10 | Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico.   | 32 |
| Figura 11 | Equipo empleado para los estudios de adsorción por termogravimetría, junto con crisol vacío y cargado con muestra.                           | 33 |
| Figura 12 | Equipo JEOL 6610LV empleado para la obtención de imágenes SEM y datos de EDX.  | 35 |
| Figura 13 | Clasificación de las isotermas de adsorción IUPAC.   | 36 |
| Figura 14 | Difractograma de las muestras de NaPHI sintetizadas a 650°C durante diferentes tiempos.  | 39 |
| Figura 15 | Resultados de adsorción de CO <sub>2</sub> en TG con NaPHIs con diferentes condiciones de síntesis (temperatura de pretratamiento de 200°C). | 40 |
| Figura 16 | Resultados de adsorción de CO <sub>2</sub> en TG con NaPHIs con diferentes condiciones de síntesis (temperatura de pretratamiento de 300°C). | 42 |
| Figura 17 | Resultados de adsorción de N <sub>2</sub> en TG con NaPHIs con diferentes condiciones de síntesis (temperatura de pretratamiento de 200°C).  | 42 |
| Figura 18 | Resultados de adsorción de N <sub>2</sub> en TG con NaPHIs con diferentes condiciones de síntesis (temperatura de pretratamiento de 300°C).  | 43 |
| Figura 19 | Resultados de los análisis de DRX de las muestras de NaPHI y KPHI sintetizadas a 670°C durante 25 minutos.                                   | 44 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Figura 20 | Resultados de los experimentos de adsorción de CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> en TG con pretratamiento a 300°C para las muestras de NaPHI y KPHI (síntesis a 670°C, 25 min).  | 44 |
| Figura 21 | Resultados de adsorción de CO <sub>2</sub> en TG con NaPHI a diferentes temperaturas de pretratamiento.   | 46 |
| Figura 22 | Resultados de los análisis de DRX de las muestras de NaPHI y PCN.   | 47 |
| Figura 23 | Resultados de los experimentos de adsorción de CO <sub>2</sub> en TG del NaPHI y PCN (temperatura de pretratamiento 200°C)  | 48 |
| Figura 24 | Resultados de los análisis de DRX de las muestras de NaPHI intercambiadas iónicamente y protonadas.   | 50 |
| Figura 25 | Resultados de adsorción de CO <sub>2</sub> en TG (pretratamiento a 200°C).  | 52 |
| Figura 26 | Resultados de adsorción de N <sub>2</sub> en TG (pretratamiento a 200°C).   | 53 |
| Figura 27 | Resultados brutos del ensayo de adsorción en TG de NaPHI (pretratamiento a 200°C).  | 54 |
| Figura 28 | Resultados de los experimentos de adsorción volumétrica de gas con N <sub>2</sub> a 77 K.   | 57 |
| Figura 29 | Resultados de los experimentos de adsorción volumétrica de gas con CO <sub>2</sub> a 273 K.   | 59 |
| Figura 30 | Resultados de los experimentos de adsorción volumétrica de gas con CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> a 298 K.  | 60 |
| Figura 31 | Imágenes SEM de las muestras de NaPHI original y tras protonación e intercambio iónico.   | 62 |
| Figura 32 | Resultados de adsorción de CO <sub>2</sub> en TG para la zeolita 13X y el NaPHI a diferentes temperaturas de adsorción: 30°C, 50°C, 100°C, 150°C y 200°C (temperatura de pretratamiento de 200°C en todos los casos). | 64 |
| Figura 33 | Adsorción de CO <sub>2</sub> en TG a 30°C (pretratamiento a 200°C).   | 65 |
| Figura 34 | Isotermas adsorción de CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> para la muestra de NaPHI + modelos (líneas negras).   | 67 |
| Figura 35 | Isotermas adsorción de CO <sub>2</sub> y N <sub>2</sub> para las muestras intercambiadas (K <sup>+</sup> /NaPHI, Rb <sup>+</sup> /NaPHI y Cs <sup>+</sup> /NaPHI) + modelos.  | 68 |
| Figura 36 | Selectividad vs presión parcial de CO <sub>2</sub> para el NaPHI y muestras intercambiadas.   | 69 |
| Figura 37 | Adsorción mixta de N <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> para diferentes presiones parciales de CO <sub>2</sub> para el NaPHI y muestras intercambiadas.   | 70 |
| Figura 38 | Pureza del CO <sub>2</sub> adsorbido frente a la presión parcial del CO <sub>2</sub> en la fase gas.  | 71 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| Figura 39 | Pureza del CO <sub>2</sub> adsorbido frente a la presión parcial del CO <sub>2</sub> en la fase gas (detalle de la zona de altas purezas).  | 71 |
| Figura 40 | Resultados de los experimentos de los ciclos de adsorción-desorción de CO <sub>2</sub> de las muestras de NaPHI y zeolitas 13X y 5A con temperatura de desorción de 100°C y de adsorción de 30°C (primera desorción a 200°C). | 72 |
| Figura 41 | Resultados de los experimentos de los ciclos de adsorción-desorción de CO <sub>2</sub> de las muestras de NaPHI y zeolita 13X con temperatura de desorción de 100°C y de adsorción de 100°C (primera desorción a 200°C).      | 73 |

## **1. OBJETO**

---

Tras la revolución industrial del siglo XVIII, la concentración de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) atmosférico aumentó de 280 ppm a 420 ppm en 2024 y se estima que en 2050 se alcancen las 450 ppm. Aspectos como el cambio climático o el ascenso del nivel del mar se achacan, al menos en parte, a este incremento descontrolado del  $\text{CO}_2$  atmosférico. Como consecuencia, se están estudiando sistemas para su captura y almacenamiento (CAC, Captura y Almacenamiento de Carbono o CCS por sus siglas en inglés de Carbon Capture and Storage). La CAC tiene limitaciones económicas y por ello se está empezando a dar más importancia a la captura y utilización del carbono (CCU, Carbon Capture and Utilization) empleando el  $\text{CO}_2$  como fuente de carbono para la elaboración de diferentes productos químicos o combustibles. (Hack *et al.*, 2022)

En cualquier caso, el primer paso, así como uno de los más cruciales, es conseguir capturar el  $\text{CO}_2$ , ya sea directamente del aire o de los gases de post- o pre-combustión. En la industria, tradicionalmente se han empleado tecnologías basadas en la absorción del  $\text{CO}_2$  basadas en el uso de aminas, aprovechando la reacción reversible que se da entre las aminas y los gases ácidos. Dichas tecnologías consisten en el uso de mono etanolamina (MEA) para capturar el  $\text{CO}_2$  del gas natural antes de su quema (purificación pre-combustión) o para capturar  $\text{CO}_2$  en los gases generados en la combustión (purificación post-combustión). Este tipo de técnicas son las más avanzadas de las que se dispone actualmente a escala industrial, pero el uso de soluciones acuosas de aminas presenta varios inconvenientes (Hamdy *et al.*, 2021):

- Son altamente corrosivas.
- Sufren envenenamiento por  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  (presentes en gases de combustión).
- La energía necesaria para su regeneración (normalmente mediante la aplicación de calor para romper los enlaces entre el  $\text{CO}_2$  y las aminas) es muy elevada.

Por estas razones, el empleo de materiales sólidos para la captación de  $\text{CO}_2$  parece una alternativa cada vez más ventajosa y factible. Entre las ventajas de la adsorción de  $\text{CO}_2$  frente a la ya comentada absorción con aminas, están:

- Facilidad de manejo.
- Capacidades de captura por peso de sorbente potencialmente mayores debido a la elevada área superficial y porosidad de los adsorbentes.
- Menor energía necesaria para su regeneración, especialmente para el  $\text{CO}_2$  fisisorbido.
- Facilidad de reciclaje.
- Cinéticas de adsorción/desorción rápidas.

Pensando en un sólido con propiedades adsorbentes que guarde similitud con las aminas, se ha optado por el estudio de las propiedades de los nitruros de carbono (CNs) como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, los cuales cuentan con una estabilidad térmica y química elevada, son respetuosos con el medio ambiente y se pueden obtener a bajo precio.

En concreto, se van a estudiar las poli(heptazin imidas) o PHI (poly-heptazine imides), que son unos nitruros de carbono iónicos que muestran gran similitud con las zeolitas debido a que también presentan una estructura cargada negativamente estabilizada por cationes positivos con canales donde el CO<sub>2</sub> se puede adsorber. A pesar de lo atractivo de estos materiales para su uso como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, su estudio se ha centrado en sus propiedades como fotocatalizadores de diferentes reacciones (entre ellas de la reducción de CO<sub>2</sub>, que podría emplearse para la conversión de CO<sub>2</sub> a productos de interés posteriormente a su captura).

Por tanto, los principales objetivos de este trabajo han sido:

- ✓ Optimización de condiciones de síntesis de PHIs para su uso como adsorbentes de CO<sub>2</sub>.
- ✓ Dopaje con diferentes cationes y estudio de la influencia de los mismos en las propiedades adsorbentes.
- ✓ Determinación de la selectividad de adsorción de CO<sub>2</sub> frente a N<sub>2</sub>.
- ✓ Estudio de la estabilidad de los materiales sintetizados frente a temperatura y ciclos de operación.
- ✓ Comparación de dichos materiales contra otros adsorbentes de referencia (zeolitas).

## **2. CONSIDERACIONES BÁSICAS**



## 2.1. ADSORBENTES DE CO<sub>2</sub>

La absorción con aminas, comentada en el apartado anterior junto con sus inconvenientes, no es el único método para la captura de CO<sub>2</sub>, existiendo diferentes técnicas para este fin. Entre ellas, la separación por membranas y la adsorción en sólidos son las más comunes para la separación de CO<sub>2</sub>. Las membranas tienen ciertas ventajas frente a la absorción con aminas como el reducido tamaño de equipo y la ausencia de corrientes residuales (Boer *et al.*, 2023). Sin embargo, el principal problema de la separación por membranas es que a medida que la selectividad aumenta (reduciéndose el tamaño de poro de la membrana) la permeabilidad disminuye, dificultando la implantación de esta tecnología a gran escala.

Por ello, la adsorción empleando materiales (sorbentes) sólidos es una alternativa muy atractiva por su sencillez, ausencia de desechos líquidos, y fácil regeneración de los adsorbentes en el caso de la fisisorción.

La adsorción se produce por las interacciones entre el sólido y las moléculas en la fase fluida y puede darse a través de dos mecanismos: adsorción física o fisisorción y adsorción química o quimisorción. Las principales diferencias entre ambas son las siguientes (Rouquerol *et al.*, 2014):

- 1) Las interacciones moleculares de la fisisorción son débiles (interacciones de van der Waals o de larga distancia) mientras que las de la quimisorción son fuertes, de tipo covalente.
- 2) La fisisorción es un proceso reversible (mediante aumento de temperatura o cambio de presión) mientras que la quimisorción puede ser irreversible.
- 3) La fisisorción es un fenómeno general con un grado relativamente bajo de especificidad. En otras palabras, la fisisorción se suele dar en todos los adsorbentes y adsorbatos en mayor o menor medida. Por otro lado, la quimisorción es mucho más específica y no tiene por qué darse en todos los sistemas.
- 4) Las moléculas quimisorbidas están unidas a partes reactivas de la superficie del adsorbente y por tanto la quimisorción es exclusivamente monocapa. La fisisorción, sin embargo, puede darse en multicapa, especialmente a presiones elevadas.
- 5) Las moléculas desorbidas tras una adsorción física mantienen su identidad (son idénticas a las previamente adsorbidas), mientras que, en una adsorción química, los adsorbatos pueden sufrir reacciones y por tanto generar productos diferentes en la desorción que los previamente quimisorbidos.

- 6) La entalpía de la quimisorción (100-500 kJ/mol), es mayor que la de la fisorción (20-40 kJ/mol), aunque esta última suele aumentar cuando la fisorción ocurre en poros muy estrechos. Además, la fisorción es un proceso exclusivamente exotérmico, mientras que la quimisorción, aunque generalmente exotérmica, también puede ser endotérmica.
- 7) A menudo es necesaria una energía de activación en la quimisorción, por lo que, a bajas temperaturas, el sistema puede no tener la suficiente energía térmica para alcanzar el equilibrio termodinámico. Los sistemas de fisorción generalmente alcanzan el equilibrio con bastante rapidez (a menos que haya problemas difusionales de transferencia de materia en los poros).
- 8) La energía necesaria para la desorción de adsorbatos fisorbidos es mucho menor que para los quimisorbidos, razón por la que la fisorción es más atractiva para la captura de CO<sub>2</sub>.

Actualmente, los adsorbentes que más han sido estudiados y conocidos son los materiales carbonosos como carbones activos, las zeolitas y los MOFs (metal-organic frameworks). De cara a poder comparar diferentes adsorbentes de CO<sub>2</sub>, cabe tener en cuenta las cualidades ideales de éstos:

- Elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (normalmente medida en mmol de CO<sub>2</sub> por gramo de adsorbente).
- Adsorción selectiva de CO<sub>2</sub> frente a otros gases que pueden estar presentes, especialmente el N<sub>2</sub>.
- Cinéticas de adsorción/desorción rápidas.
- Regeneración fácil y económica.
- Elevada estabilidad térmica, mecánica, química y tolerancia a las impurezas (como vapor de agua o sulfuros).
- Bajos costes de producción.

Los carbones activos son materiales porosos obtenidos de fuentes como carbón, coque de petróleo, madera y otras biomásas (Ali Abd *et al.*, 2021). Suelen presentar una estabilidad térmica elevada y ser fáciles de regenerar debido a su baja entalpía de adsorción de CO<sub>2</sub>, aunque su principal desventaja es su baja selectividad por el CO<sub>2</sub> frente al N<sub>2</sub>. (Majchrzak y Nowak, 2017)

Por otro lado, los MOFs están formados por la combinación de unidades inorgánicas y orgánicas (ver Fig. 1) mediante enlaces fuertes (síntesis reticular). Las unidades orgánicas son carboxilatos orgánicos ditópicos o politópicos (y otras moléculas similares con carga negativa), y las inorgánicas, que son las que contienen el metal, se denominan unidades de

construcción secundarias (SBUs). Al unir las SBUs con los enlazadores orgánicos, se crean diferentes estructuras cristalinas porosas con gran área superficial. (Furukawa *et al.*, 2013)

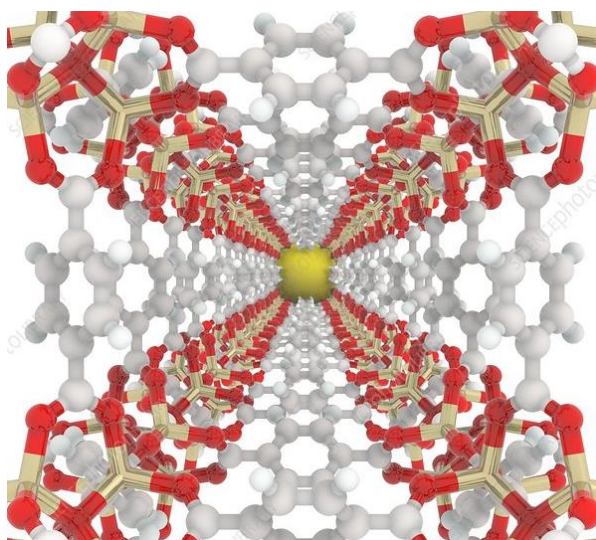


Fig. 1. Modelo molecular de la estructura del canal de un MOF formado por ácido benzodicarboxílico conectando los clústeres de zinc-oxígeno (en color rojo y dorado) (Andrade. R., SciencePhotoLibrary, 2024).

Estos materiales han atraído mucho interés debido a sus elevadas capacidades de adsorción de  $\text{CO}_2$  (hasta 33.5 mmol/g a 35 bares). Sin embargo, su capacidad de adsorción se ve notablemente mermada al reducir la presión, lo que los hace más adecuados para aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de  $\text{CO}_2$  en vez de para su captura. En aplicaciones típicas para la captura de  $\text{CO}_2$  no es económicamente viable comprimir el gas a presiones tan elevadas, siendo más típicas presiones menores a 5 bares, condiciones en las que las zeolitas presentan mejores capacidades de adsorción. Además, los MOFs tienen baja estabilidad hidrotérmica y su síntesis es notablemente costosa (Boer *et al.*, 2023).

Por otro lado, las zeolitas son materiales microporosos que presentan estructuras aniónicas cristalinas de óxidos de silicio y aluminio (ver Fig. 2), contrarrestadas por cationes como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , etc. En algunos casos, las zeolitas presentan un efecto llamado efecto de trampilla molecular o "*Molecular Trapdoor Effect*", que permite separar moléculas (en este caso,  $\text{CO}_2$ ) selectivamente en función de su tamaño y forma. Este efecto se debe a que ciertos cationes pueden actuar como una especie de "trampillas" que bloquean el paso de un gas mientras que permiten el paso a otro. Los adsorbatos deben tener alta polarizabilidad y un alto momento cuadrupolar para que interactúen de manera eficaz con los cationes. Esta interacción desplaza los cationes de los poros, permitiendo que los adsorbatos entren. Dado que el  $\text{CO}_2$  tiene dichas propiedades, puede desplazar los cationes de la zeolita, lo que se traduce en una adsorción de  $\text{CO}_2$  altamente selectiva en mezclas de gases binarias frente a

gases menos polarizables con momentos cuadrupolares más bajos, como el  $N_2$  (Liu *et al.*, 2010) (Bae *et al.*, 2013) (Shang *et al.*, 2012).

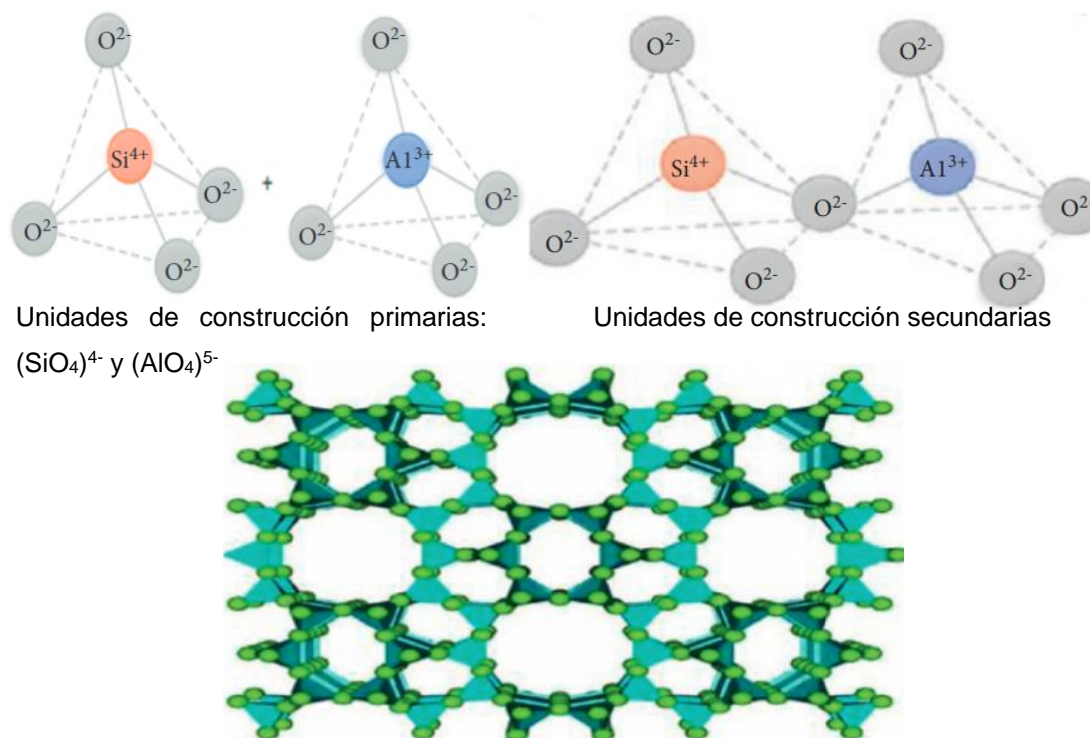


Fig. 2. Estructura general de una zeolita (Derbe *et al.*, 2021).

Las zeolitas destacan (en la captura de  $CO_2$ ) frente a los carbones activos y los MOFs debido a que tienen capacidades de adsorción razonablemente buenas a presiones bajas (1-7 mmol/g a 1 bar) y a que su producción es sencilla y barata, además de por su comentada selectividad al  $CO_2$ . Por ello, son unos de los adsorbentes de  $CO_2$  más empleados. Sin embargo, para su regeneración se necesita más energía que para el caso de los MOFs, además de que la humedad afecta mucho a su capacidad de adsorción de  $CO_2$  debido a que el agua compite con el  $CO_2$  por los mismos sitios activos. Otro inconveniente de las zeolitas es que pueden hidrolizarse a altas temperaturas. (Boer *et al.*, 2023)

Con el objetivo de desarrollar nuevos adsorbentes de  $CO_2$  con mejores propiedades y que carezcan de los inconvenientes ya mencionados, se ha propuesto emplear nitruros de carbono poliméricos iónicos también conocidos como poly(heptazin imidas) (PHIs). La razón del interés en el estudio de estos materiales en su aplicación como adsorbentes de  $CO_2$  reside en que, aparte de ser materiales microporosos con potenciales propiedades como adsorbentes, contienen grupos amino, responsables de la interacción con el  $CO_2$  en la absorción con aminas empleada industrialmente. La estructura de los PHIs se asemeja en gran medida a la de las zeolitas debido a que también presenta una matriz cargada negativamente balanceada por cationes ( $Na^+$ ,  $K^+$ , etc.) empleados en su síntesis. Por ello, y

como se comentará más adelante, se compararán las propiedades como adsorbentes (capacidad de adsorción, selectividad, etc.) de los PHIs sintetizados con las de zeolitas comerciales 13X y 5A.

## 2.2. TIPOS DE NITRUROS DE CARBONO, ESTRUCTURA Y SÍNTESIS

Las estructuras de los diferentes tipos de nitruros de carbono (CNs) se basan en la triazina, concretamente en el isómero 1,3,5 (ver Fig. 3), y en la heptazina (ver Fig. 4). Ambas son moléculas orgánicas con anillos formados por carbono y nitrógeno.

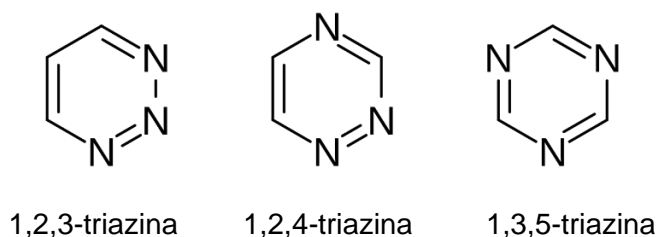


Fig. 3. Estructura molecular de los isómeros de la triazina.

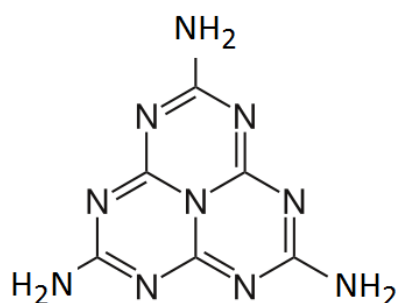


Fig. 4. Estructura molecular de la heptazina.

Como materia prima para la síntesis de los CNs se puede emplear la melamina (ver Fig. 5), que se obtiene por un proceso de condensación de la urea. La melamina, que destaca por su bajo coste, se suele emplear como precursor de plásticos termoestables y materiales retardantes del fuego.

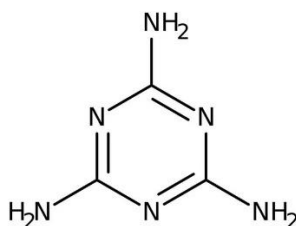


Fig. 5. Estructura molecular de la melamina.

Al calentar la melamina hasta los 317°C, se dan una serie de reacciones de condensación acompañadas por el desprendimiento de amoníaco. En un primer momento, se forma un dímero llamado melam ( $[(\text{H}_2\text{N})_2(\text{C}_3\text{N}_3)]_2\text{NH}$ ) que reacciona rápidamente formando una molécula basada en heptazina llamada melem ( $\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)_3$ ) por encima de los 360°C (Kessler *et al.*, 2017).

Si se continúa calentando por encima de los 520°C, el melem se condensa formando cadenas unidireccionales generando poli(aminoimino)heptazina  $[\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)(\text{NH})]_n$ , conocido como melon de Liebig. Este compuesto es un polvo amarillo-anaranjado y se trata de un nitruro de carbono polimérico (PCN). El melon es estable hasta temperaturas de 650-700°C, y no sufre más condensaciones, descomponiéndose si se continúa aumentando la temperatura (a pesar de que aún contiene un grupo  $\text{NH}_2$  por cada unidad de repetición, ver Fig. 6). (Kessler *et al.*, 2017)

Sin embargo, sí que es posible seguir condensando el melon empleando temperaturas altas (630°C) y amoníaco autógeno liberado en las etapas de condensación previas, formando una estructura bidimensional llamada poli(heptazin imida) o PHI (Döblinger *et al.*, 2009). Dicho producto se encuentra en cantidades menores al producto principal, el melón, y comprende anillos de seis unidades de heptazina que están enlazadas por puentes NH. La disposición de los enlaces da lugar a un agujero triangular lo suficientemente grande como para albergar a una melamina aislada (ver Fig. 6). (Kessler *et al.*, 2017)

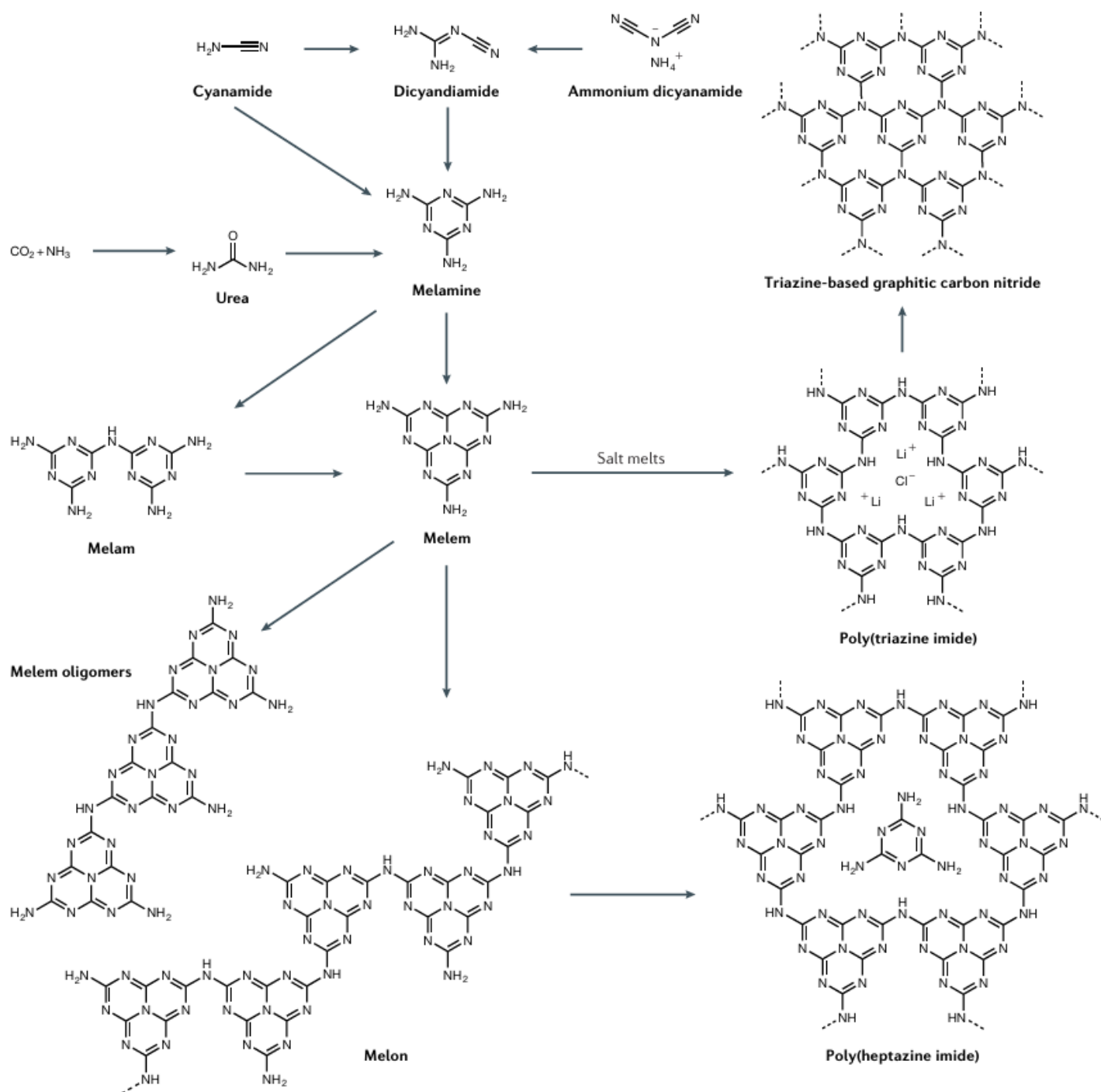


Fig. 6. Rutas de síntesis de diferentes tipos de nitruros de carbono (Kessler *et al.*, 2017).

La formación de PHI demuestra que el tratamiento térmico de monómeros y oligómeros que contienen carbono y nitrógeno se detiene antes de la condensación (desaminación) completa una vez que se forman agregados de melon de cierto tamaño. Se cree que la razón de este fenómeno es un problema cinético, el cual puede solucionarse añadiendo un solvente que proporcione más movilidad a los reactivos. Dado que las reacciones de polimerización de la melamina se dan en el rango de 300 a 600°C, la mayoría de los disolventes orgánicos e incluso líquidos iónicos no son aptos. Por ello, para la síntesis

de PHI se suelen emplear sales fundidas (NaCl, KCl, etc.), técnica empleada en el presente trabajo.

Más tarde, esta idea se extendió a la síntesis de marcos basados en triazina con enlaces covalentes. El tratamiento térmico de diciandiamida en sales eutécticas fundidas, como LiX y KX (siendo X cloro o bromo), produce poli(imida de triazina), un material bidimensional basado en triazina con intercalación de  $\text{Li}^+$  y  $\text{X}^-$ .

Diferentes tipos de compuestos y composiciones en las sales fundidas genera diferentes tipos de PHI y poli(imida de triazina). Además, se han descrito multitud de procesos de síntesis adicionales (Pelicano y Antonietti 2024), partiendo de diferentes productos como mezclas de melonato de potasio pentahidratado, diciandiamida y tiocianato de potasio (Schlomborg *et al.*, 2019) o 5-aminotetrazol (Savateev *et al.*, 2017a).

Además, se ha descubierto otro tipo de estructura formada por unidades de triazina enlazadas por nitrógeno: triazine-based graphitic carbon nitride (TGCN) o nitruro de carbono gráfico basado en triazina. Esta estructura fue postulada como nitruro de carbono gráfico en analogía con el grafito. El TGCN se obtiene de la condensación de diciandiamida en sales eutécticas fundidas de LiBr y KBr a 600 °C en una ampolla de vidrio de cuarzo (Algara-Siller *et al.*, 2014).

En la Fig. 7 se muestra una clasificación de nitruros de carbono gráficos ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) compuestos por triazina o heptazina.

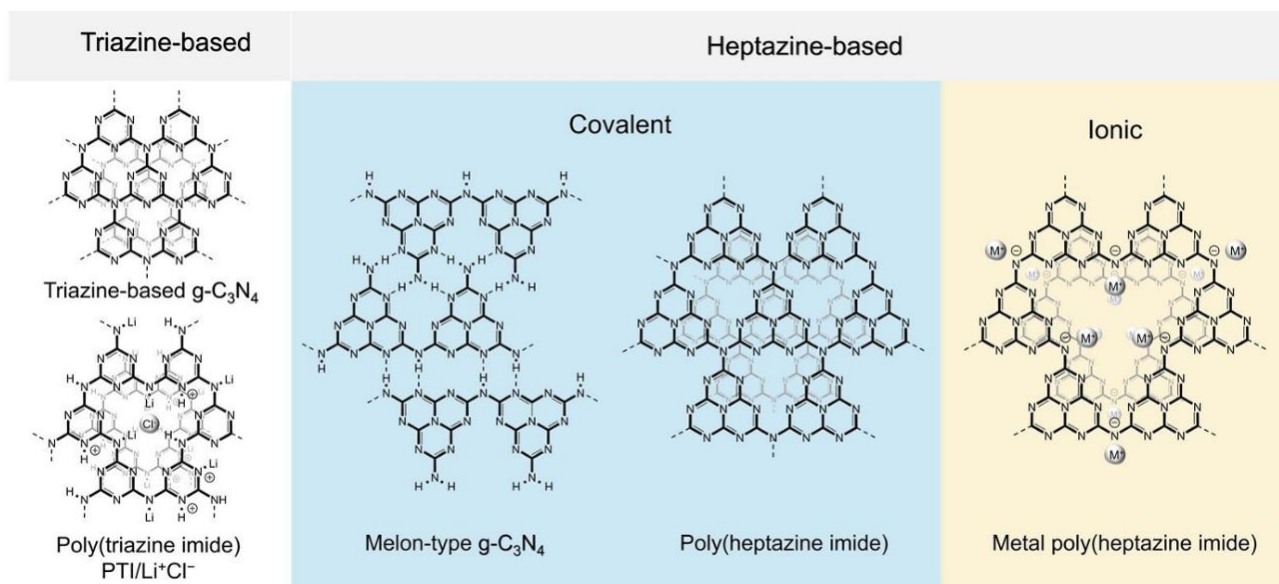


Fig. 7. Clasificación de nitruros de carbono poliméricos ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ). (Pelicano y Antonietti 2024)



En resumen, tras comentar de manera superficial los distintos tipos de nitruros de carbono existentes, así como diferentes rutas para su síntesis, el trabajo se va a centrar en los nitruros de carbono iónicos o PHIs debido a su potencial aplicación como adsorbentes de CO<sub>2</sub> (Burrow *et al.*, 2022) debido a su similitud con las zeolitas, materiales típicamente empleados en la adsorción de CO<sub>2</sub>. En concreto, la síntesis de PHIs se realizará partiendo de melamina mediante el método de sales fundidas (NaCl y KCl) comentado anteriormente debido a su bajo coste y elevada cristalinidad de los materiales obtenidos.

A pesar del potencial de los PHIs como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, el estudio de estos materiales se ha centrado en sus propiedades como fotocatalizadores en reacciones de evolución de hidrógeno (HERs), producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reducción de CO<sub>2</sub>, etc. Por ello, la mayoría de los estudios que investigan las propiedades de estos materiales como adsorbentes, obtienen capacidades de adsorción lejanas a otros adsorbentes sólidos como las zeolitas.

Burrow y colaboradores sintetizaron materiales basados en PHI con capacidades de adsorción de hasta 1.8 mmol/g para concentraciones de CO<sub>2</sub> del 4%. Sin embargo, la caracterización de dichos materiales empleando técnicas de XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) y ssNMR (resonancia magnética nuclear de estado sólido) evidenció su baja cristalinidad y presencia de fragmentos carbonizados (factores que afectan a su comportamiento como adsorbentes). Aunque estos estudios demuestran el potencial de este tipo de materiales para la captación de CO<sub>2</sub>, aún no está claro cómo la cristalinidad y la presencia de cationes metálicos afectan el rendimiento de estos adsorbentes, objetivos del presente trabajo. Por ello, dos de las partes principales del trabajo son, por un lado, estudiar la cristalinidad y capacidad de adsorción de los PHIs sintetizados bajo diferentes condiciones y, por otro, analizar cómo cambian ambos parámetros al sustituir los cationes de la red del PHI por otros diferentes mediante intercambio iónico.

### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

### 3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Los principales datos y características, así como la marca (suministrador) de los reactivos empleados se detallan en las tablas I a VIII que se muestran a continuación:

Tabla I. Información de la melamina empleada.

|                        |               |
|------------------------|---------------|
| Nombre                 | Melamina      |
| Número CAS             | 108-78-1      |
| Fórmula molecular      | $C_3H_6N_6$   |
| Peso molecular (g/mol) | 126.12        |
| Pureza (%)             | 99            |
| Suministrador          | Sigma Aldrich |

Tabla II. Información del cloruro de sodio empleado.

|                        |                  |
|------------------------|------------------|
| Nombre                 | Cloruro de sodio |
| Número CAS             | 7647-14-5        |
| Fórmula molecular      | NaCl             |
| Peso molecular (g/mol) | 58.44            |
| Pureza (%)             | >99%             |
| Suministrador          | VWR Chemicals    |

Tabla III. Información del cloruro de potasio empleado.

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| Nombre                 | Cloruro de potasio |
| Número CAS             | 7447-40-7          |
| Fórmula molecular      | KCl                |
| Peso molecular (g/mol) | 74.5               |
| Pureza (%)             | 98%                |
| Suministrador          | VWR Chemicals      |

Tabla IV. Información del cloruro de rubidio empleado.

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| Nombre                 | Cloruro de rubidio |
| Número CAS             | 7791-11-9          |
| Fórmula                | RbCl               |
| Peso molecular (g/mol) | 120.921            |
| Pureza (%)             | 99%                |
| Suministrador          | Thermo Scientific  |

Tabla V. Información del cloruro de cesio empleado.

|                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| Nombre                 | Cloruro de cesio  |
| Número CAS             | 7647-17-8         |
| Fórmula                | CsCl              |
| Peso molecular (g/mol) | 168.36            |
| Pureza (%)             | >99%              |
| Suministrador          | Thermo Scientific |

Tabla VI. Información del cloruro de calcio empleado.

|                        |                               |
|------------------------|-------------------------------|
| Nombre                 | Cloruro de calcio (anhídrico) |
| Número CAS             | 10043-52-4                    |
| Fórmula molecular      | CaCl <sub>2</sub>             |
| Peso molecular (g/mol) | 110.98                        |
| Pureza (%)             | 95%                           |
| Suministrador          | PANREAC                       |

Tabla VII. Información del ácido clorhídrico empleado.

|                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| Nombre            | Ácido clorhídrico |
| Número CAS        | 7647-01-0         |
| Fórmula molecular | HCl               |
| Densidad (g/mL)   | 1.19              |
| Concentración (%) | >37               |
| Suministrador     | Merck             |

Tabla VIII. Información de la diciandiamida empleada.

|                        |  |
|------------------------|--|
| Nombre                 | Diciandiamida                                |
| Número CAS             | 461-58-5                                     |
| Fórmula molecular      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> |
| Peso molecular (g/mol) | 84.08  |
| Pureza (%)             | 99   |
| Suministrador          | Sigma-Aldrich                                |

Por otro lado, se empleó zeolita 13X (CAS 63231-69-6) de la compañía ThermoFischer, suministrada como tamices moleculares en forma de pellets, que se molieron previamente a su uso para obtener un polvo fino. Además, se empleó la zeolita 5A (CAS 69912-79-4) del proveedor Sigma-Aldrich.

Por otra parte, para la purificación por diálisis, se emplearon membranas de 15 kD (kilodalton) de MWCO (Molecular Weight Cut-Off) de la marca Spectrum Laboratories.

## 3.2. SINTESIS, INTERCAMBIO IÓNICO Y PROTONACIÓN

### 3.2.1. Síntesis de nitruros de carbono iónicos (PHIs)

Para la síntesis de las muestras de PHI se siguió el método empleado por Chen y colaboradores, modificándolo ligeramente (Chen *et al.*, 2017). Dicho método está basado en las sales fundidas, en nuestro caso NaCl o KCl dependiendo de si se está sintetizando NaPHI o KPHI. La metodología seguida fue la siguiente:

- 1) En un mortero, se muelen 4 g de melamina junto con 20 g de NaCl (o KCl).
- 2) El polvo resultante se introduce en un crisol de alúmina cubierto con una tapa del mismo material para aumentar la presión de  $\text{NH}_3$  producido durante la síntesis, favoreciendo así el proceso de policondensación de melamina y protegiendo el material de la oxidación.
- 3) Se introduce el crisol en una mufla precalentada a  $650^\circ\text{C}$  durante 10, 15, 25, 45, 60 o 90 minutos o bien a  $670^\circ\text{C}$  durante 25 minutos.
- 4) Se retira el crisol de la mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente, sin destaparlo, obteniendo un producto amarillento (ver Fig. 8)



Fig. 8. Muestras de NaPHI tras su síntesis en la mufla.

- 5) El producto obtenido se introduce en un tubo Falcon junto con agua destilada para lavarlo, centrifugándolo durante 10 minutos a 3500 rpm. Tras el centrifugado, se retira el sobrenadante, conservando el polvo del fondo.
- 6) Se repite el proceso de lavado hasta que empiecen a presentarse problemas para sedimentar el polvo por centrifugación. El propósito de los lavados es eliminar el exceso de sal añadida en el proceso de síntesis.
- 7) El polvo resultante se introduce junto con un poco de agua destilada en una membrana de diálisis (ver Fig. 9) y se sumerge en un recipiente de 5 L lleno de agua destilada durante 3 días cambiando el agua 2 veces al día. La razón de emplear esta etapa es la dificultad para seguir sedimentando la muestra por centrifugación y la imposibilidad de filtrar con un filtro convencional por el reducido tamaño de las partículas.



Fig. 9. Membranas de diálisis con NaPHI: (I) inicialmente, (II) tras 3 días de diálisis.

- 8) El contenido de la membrana de diálisis se introduce en un vaso de precipitados y se seca en horno a 70°C durante 24 horas para eliminar toda el agua y la humedad.
- 9) El producto amarillento obtenido se muele para conseguir un polvo homogéneo y se almacena a temperatura ambiente para su uso posterior.

De las muestras de NaPHI sintetizadas a 670°C durante 25 minutos (en las que se centra este trabajo) se sintetizaron un total de 8 lotes que posteriormente se mezclaron y trataron como una sola muestra, basándose en la similitud de los difractogramas de DRX de cada lote.

### 3.2.2. Intercambio iónico

El objetivo del intercambio iónico es el de sustituir los cationes de la red de PHI introducidos durante el proceso de síntesis por sales fundidas por otros cationes de diferente tamaño. De esta forma, se puede estudiar cómo el tipo de catión afecta a la capacidad de adsorción y si dicha sustitución implica un cambio en la cristalinidad del PHI. De aquí en adelante, las muestras a las que se le han realizado un intercambio iónico se denotarán como  $M^+/NaPHI$ , siendo  $M^+$  el catión intercambiado por el Na (que se introdujo en la red durante la síntesis en la mufla). Como se comentará más adelante, sólo se realizó intercambio iónico a las muestras de NaPHI y no a las de KPHI. El procedimiento seguido, el cual se basa en el trabajo de Savateev y colaboradores (Savateev *et al.*, 2017b), fue el siguiente:

- 1) 0.5 g de NaPHI se dispersa en 50 mL de una solución acuosa 0.1 M de un cloruro metálico (KCl, RbCl, CsCl, CaCl<sub>2</sub>).
- 2) La mezcla se introduce en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos para conseguir una buena dispersión de las partículas sólidas.

- 3) Se mantiene la suspensión en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente protegida de la luz dado que el PHI es un fotocatalizador y por tanto puede excitarse con la luz del sol, tendiendo a oxidarse a sí mismo debido a la ausencia de otras especies reductoras en el medio. Dicha precaución no es necesaria cuando el material se encuentra seco pues la luz apenas penetra en él, a diferencia de lo que ocurre cuando se encuentra en suspensión en agua.
- 4) El producto obtenido se introduce en un tubo Falcon y se lava con agua destilada, centrifugándolo posteriormente durante 10 minutos a 3500 rpm.
- 5) Se repite el lavado tantas veces como sea posible por centrifugación y después se introduce en una membrana de diálisis que se sumerge en un recipiente de 5 L con agua destilada durante 3 días cambiando el agua 2 veces al día.
- 6) El contenido de la membrana de diálisis se introduce en un vaso de precipitados y se seca en horno a 70°C durante 24 horas.
- 7) El producto obtenido (en torno a 0.3 g) se almacena a temperatura ambiente hasta su uso posterior.

### 3.2.3. Protonación

El objetivo de la protonación es el de sustituir los cationes (Na) de la red de PHI, introducidos durante el proceso de síntesis por sales fundidas, por protones, mucho más pequeños. Así, se pretende estudiar el efecto de eliminar los cationes introducidos en el proceso síntesis en la capacidad de adsorción y cristalinidad del PHI. De aquí en adelante, las muestras a las que se le han realizado una protonación se denotarán como  $H^+/NaPHI \times M$ , siendo X la molaridad del ácido (HCl) empleado en la protonación. Como se comentará más adelante, sólo se realizó protonación a las muestras de NaPHI y no a las de KPHI.

El procedimiento seguido es análogo al de intercambio iónico presentado en el apartado 3.2.2. con la única salvedad de que en vez de emplear soluciones acuosas 0.1 M de cloruros metálicos, se emplearon soluciones acuosas de HCl de 0.05 M, 0.1 M y 1 M.

## 3.3. CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

### 3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Para estudiar la estructura cristalina de los materiales sintetizados, se empleó la difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Philips X'Pert ubicado en los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo. La configuración del equipo es la Bragg-Bentano y cuenta con un movimiento Omega-2Theta (muestra-detector).

La difracción de rayos X, en este caso de muestras en polvo, se basa en que al incidir un rayo X sobre los electrones de un átomo, dicho rayo se difracta (desvía) con un ángulo  $\theta$ . Si la irradiación se realiza sobre un sólido cristalino, las difracciones de los átomos presentes

en dicha red cristalina presentarán interferencias destructivas o constructivas entre sí a diferentes ángulos  $\theta$  dependiendo de sus posiciones en la red.

Según la ley de Bragg, para que la interferencia de los rayos difractados sea constructiva, la diferencia de camino óptico (distancia que recorre a mayores un rayo frente a otro que incide en una capa superior del cristal) debe ser igual a un número entero ( $m$ ) multiplicado por la longitud de onda ( $\lambda$ ) del rayo X. En la Fig. 10, se puede observar que la diferencia de camino óptico sería la distancia del segmento FG más la del segmento GH, ambas iguales y que podemos denotar como  $x$ , siendo la diferencia de camino óptico  $2x$ . Por trigonometría, se puede deducir:

$$\text{sen}(\theta) = \frac{x}{d} \rightarrow x = d \cdot \text{sen}(\theta)$$

Siendo  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo de incidencia del rayo X (ver Fig. 10).

Por tanto, se producirá una interferencia constructiva si:

$$2x = m\lambda$$

Obteniéndose la conocida ley de Bragg:

$$m\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad [1]$$

Así, dependiendo de la distancia entre capas de átomos, se detectarán picos en el difractograma de los rayos X a unas  $\theta$  concretos, pudiéndose estudiar de esta forma la estructura cristalina de los materiales sintetizados.

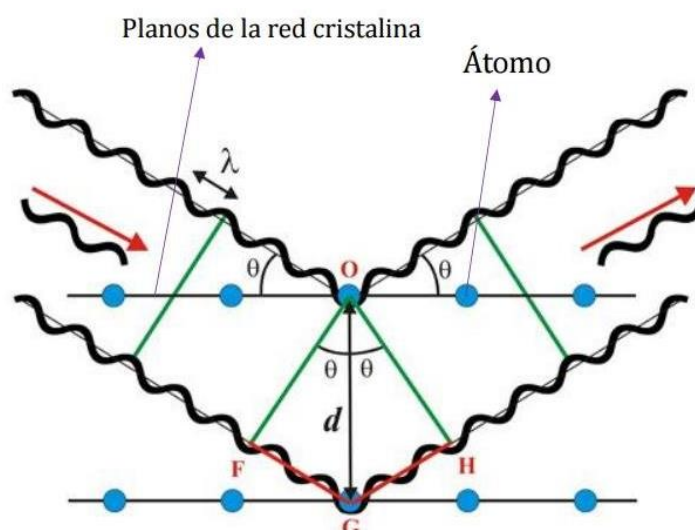


Fig. 10. Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico. (xtal.scis.es, 2024)



El escaneado de las muestras se realizó a pasos de  $0.02^\circ 2\theta$  con un tiempo de conteo de 90 segundos por paso. En el equipo empleado, los rayos X son emitidos por un tubo cerámico de Cu, detectándose el doblete K $\alpha$ .

### 3.3.2. Termogravimetría (TG)

Uno de los métodos empleados para la caracterización de la capacidad de adsorción de los materiales estudiados ha sido la termogravimetría (TG) para lo cual se ha empleado un equipo Discovery TGA55 (ver Fig. 11). En estos experimentos, se extienden unos 20-30 mg de la muestra a estudiar en un crisol (Ver Fig. 11) y se procede al tarado del mismo empleando N<sub>2</sub> como gas de balance. Dado que las muestras contienen humedad y gases adsorbidos, se procede a su desgasificación (pretratamiento) aumentando la temperatura hasta los 200°C/300°C (dependiendo del experimento) a razón de 5°C/min en flujo de N<sub>2</sub>. Una vez alcanzados los 200°C/300°C, se mantienen dichas condiciones durante 2 horas para permitir una correcta desgasificación de la muestra. Posteriormente, se introduce el gas deseado, N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>, dependiendo del estudio que se esté realizando (capacidad de adsorción frente al N<sub>2</sub> o al CO<sub>2</sub>), con un flujo de 40 mL/min en el caso del CO<sub>2</sub> y de 60 mL/min para el N<sub>2</sub>. A continuación, se desciende la temperatura desde los 200°C/300°C hasta los 30°C a razón de 5°C/min para posteriormente permanecer en dichas condiciones durante 2 horas, dejando suficiente tiempo para la adsorción. Se eligieron estas condiciones no isotérmicas para realizar los estudios de adsorción con el fin de reducir el impacto de la adsorción del gas de purga en la medición.

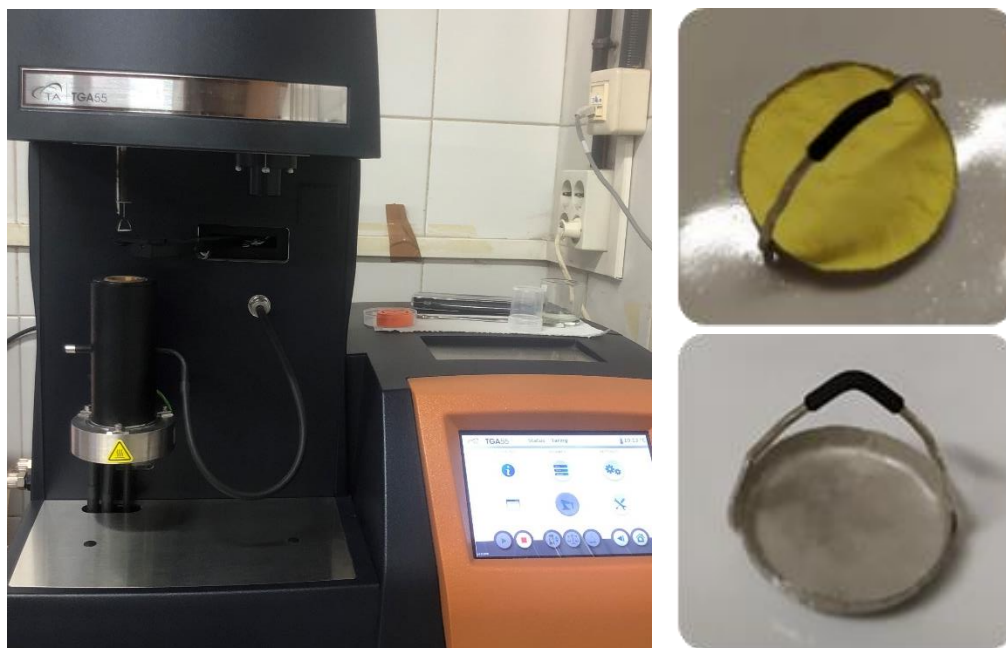


Fig. 11. Equipo empleado para los estudios de adsorción por termogravimetría, junto con crisol vacío y otro cargado con muestra.

### 3.3.3 Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

Para cuantificar la efectividad de los procesos de intercambio iónico y protonación de las muestras, se empleó la espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Concretamente, se utilizó un equipo Agilent Technologies 7700x disponible en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo. En esta técnica, los átomos de una muestra líquida son ionizados empleando una fuente de ionización de plasma para posteriormente ser separados y cuantificados en función de su relación carga/masa.

El primer paso fue dispersar unos 20-30 mg de la muestra (fase sólida) en una solución de ácido nítrico (fase líquida), permaneciendo así los cationes en la fase líquida. Dicha fase líquida se analizó, cuantificando la cantidad de cationes de la muestra. Posteriormente se normalizaron los datos obtenidos a la masa de muestra dispersada en la solución.

### 3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el estudio de la morfología de los adsorbentes sintetizados, se obtuvieron imágenes de los mismos mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un equipo JOEL 6610LV ubicado en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo (ver Fig. 12). Además, se obtuvieron análisis elementales de las muestras empleando la detección de rayos X o “Energy Dispersive X-Ray Analysis” (EDX) empleando un detector INCA Energy 350, acoplado al SEM.

Al irradiar la muestra con un haz de electrones, estos pueden atravesarla (electrones transmitidos) o “rebotar” (electrones retrodispersados). Además, el haz incidente puede hacer saltar electrones de la muestra (electrones secundarios) pudiendo otro electrón de una capa superior ocupar su posición, liberando energía que puede dar lugar a una fluorescencia de rayos X (detectado con el EDX), al salto de otro electrón (electrones Auger) o la catoluminiscencia. El detector del SEM detecta principalmente los electrones retrodispersados y secundarios, y se obtiene una imagen tridimensional al realizar un barrido con el haz de electrones sobre la muestra.

Las imágenes se tomaron con entre 430 y 3500 aumentos a 20 kV. Las muestras se prepararon en forma de polvo, que se depositó sobre cinta de carbono, seguido de una deposición de Au para mejorar la conductividad del material. Se seleccionaron tres agregados de cada muestra para realizar EDX. De cada agregado, se estudiaron tres áreas diferentes. Los datos EDX obtenidos representan un promedio de los valores de las tres áreas diferentes de los tres agregados diferentes analizados.



Fig. 12. Equipo JEOL 6610LV empleado para la obtención de imágenes SEM y datos de EDX.

### 3.3.5. Isotermas de adsorción

Para estudiar la capacidad de adsorción de los adsorbentes, así como determinar su área superficial, se empleó la fisisorción de  $N_2$  y de  $CO_2$  empleando un Microtrac Belsorp MAX II HP para adquirir isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K y 298 K, y de  $CO_2$  a 273 K y 298 K. En estos experimentos, se obtiene el volumen de gas ( $N_2$  o  $CO_2$ ) adsorbido a diferentes presiones relativas o de equilibrio de dicho gas. Previamente, las muestras se sometieron a un pretratamiento de desgasificación empleando vacío y una temperatura de 200°C durante 2 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

La forma de las isotermas (cantidad adsorbida vs presión relativa) arroja información acerca del tipo de estructura porosa del material. Existen 6 formas típicas de isotermas de fisisorción definidas por la IUPAC para adsorción de  $N_2$  u otro gas inerte (ver Fig. 13):

- Tipo I: es típica de materiales microporosos, debido a que aún a bajas presiones, los microporos se llenan de gas fácilmente. Las isotermas tipo I se pueden dividir a su vez en tipo I.a (microporos estrechos) y I.b (microporos más anchos).
- Tipo II: típica de materiales poco porosos o macroporosos, en los cuales la adsorción multicapa a presiones elevadas no está restringida, incrementándose la cantidad adsorbida a dichas presiones. La subcategoría II.b presenta un fenómeno de histéresis debido a la condensación capilar.
- Tipo III: esta forma es indicativa de una interacción adsorbente-adsorbato débil en un adsorbente no poroso o macroporoso. Por ello, para que haya adsorción considerable, se necesitan presiones elevadas.

- Tipo IV: característica de sólidos mesoporosos. La subcategoría IV.a, que presenta histéresis asociada al llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar, es más típica que la IV.b.
- Tipo V: al igual que la tipo III, es indicativa de interacciones adsorbente-adsorbato débiles, pero en este caso en sólidos microporosos o mesoporosos, soliendo presentar histéresis. Este tipo de isothermas son poco comunes.
- Tipo VI: se asocia a la adsorción capa por capa en una superficie sólida uniforme, como el carbono grafitico, siendo también un tipo de isoterma poco común.

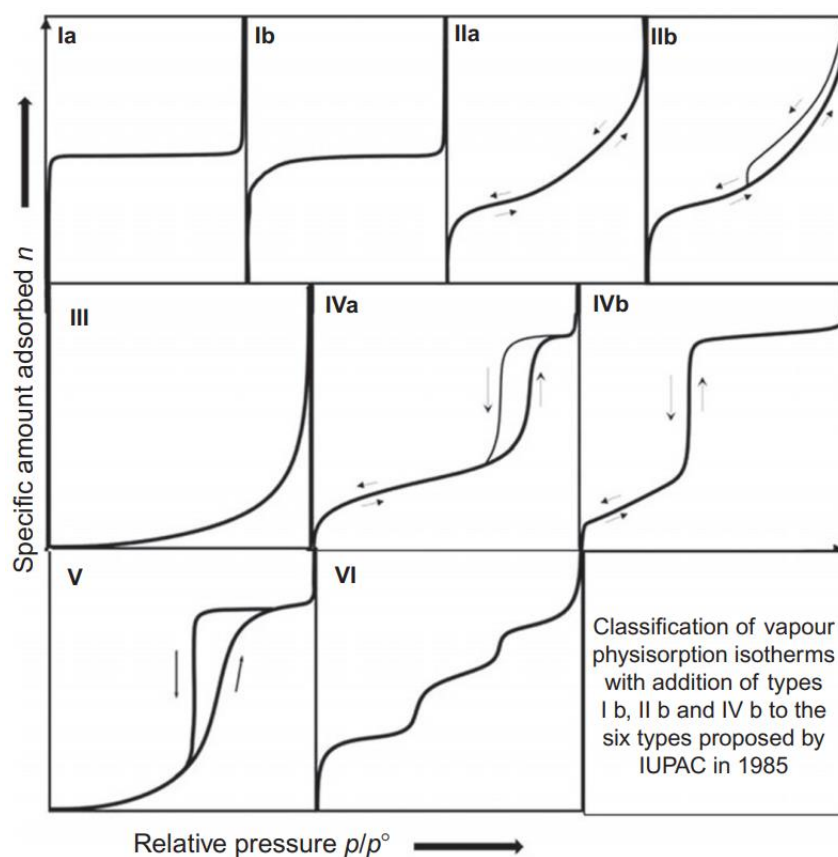


Fig. 13. Clasificación de las isothermas de adsorción IUPAC (Rouquerol *et al.*, 2014).

El área de superficie BET ( $S_{\text{BET}}$ ) se calculó empleando las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K. Las selectividades IAST (Ideal Adsorption Solution Theory) se calcularon aplicando las ecuaciones IAST a las isothermas de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  a 298 K. Para ello, se utilizó GraphIAST, desarrollado por Dautzenberg y colaboradores. Este programa es una interfaz gráfica de usuario basada en el paquete pyIAST que puede calcular las cargas de adsorción de gases y las selectividades para mezclas binarias de gases (ver apartado 4.8).

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### 4.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS

Como se comentó en apartados anteriores, la aplicación de materiales basados en nitruros de carbono poliméricos (PCNs) y poli(heptazin imidas) (PHIs) en adsorción de CO<sub>2</sub> ha sido escasa. Por ello, se necesita estudiar las condiciones de síntesis (tiempo y temperatura) óptimas para generar PHIs altamente cristalinos y microporosos, características necesarias para una buena capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

Como se comentará más adelante, la razón de que la cristalinidad juegue un papel fundamental en la adsorción de CO<sub>2</sub> de este tipo de materiales es que dicho gas se aloja en los canales formados por superposición de láminas de PHI. Si dicho apilamiento no es ordenado (baja cristalinidad), los huecos formados en el interior de la unión de las seis unidades de heptazina (ver Fig. 6) de cada lámina de PHI no se encontrarán superpuestos con los de las láminas adyacentes, por lo que no se generarán los canales comentados.

En la bibliografía se pueden encontrar ensayos de síntesis de PHIs con diferentes sales como NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, etc. En el presente trabajo se ha decidido optar por el empleo de NaCl y KCl por la sencillez, bajo coste y alta cristalinidad de los materiales obtenidos (NaPHI y KPHI). (Burrow *et al.*, 2022) (Schlomberg *et al.*, 2019) (Teixeira *et al.*, 2022)

Como se comentó en el apartado 3.2.1., se escogieron tiempos de síntesis de 10, 15, 25, 45, 60 y 90 minutos a 650°C y de 25 minutos a 670°C. De esta forma, se puede comparar la cristalinidad y capacidad de adsorción realizando experimentos de DRX y TG de las muestras obtenidas con diferentes condiciones de síntesis.

Los resultados de los experimentos de DRX de las muestras de NaPHI se recogen en la Fig. 14, donde junto a cada pico de difracción se muestra el índice de Miller correspondiente para una celda cristalográfica triclinica (Deng *et al.*, 2023). Observando dichos resultados, se puede concluir que la mezcla de melamina y NaCl sometida al tratamiento de 650°C durante 10 minutos no genera el patrón de difracción esperable de un PHI, si no uno más acorde a un nitruro de carbono polimérico covalente (PCN), por la presencia de un pico de difracción a 27.4° (Wang *et al.*, 2009).

En el patrón típico de un PHI cristalino existen picos a 8.2° (-110) y 14.3° (-210), que corresponden con la ordenación intracapa y conformación eclipsada, respectivamente, de las láminas de PHI (Schlomberg *et al.*, 2019) y que son cruciales para la generación de poros a través de las láminas apiladas de PHI. Además, otro de sus picos característicos es el que se da a 26.5° (001) y que se debe al apilamiento entre capas. Debido a que las láminas de PHI son relativamente largas y onduladas, la distancia entre ellas varía en diferentes puntos, y se genera una distribución de tamaños entre capas, formando una especie de montículo en los difractogramas de DRX a 26.5° (001).

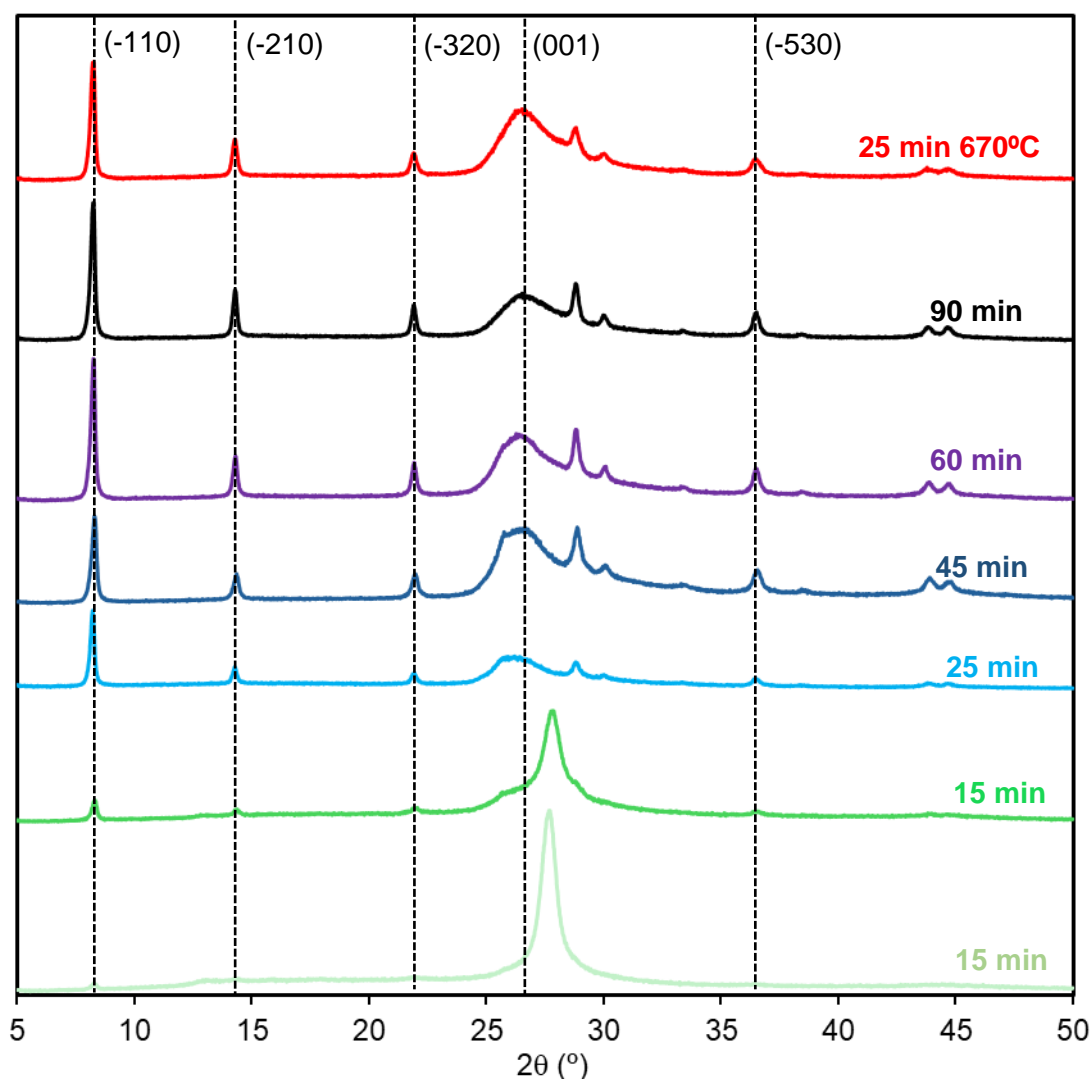


Fig. 14. Difractograma de las muestras de NaPHI sintetizadas a 650°C (excepto línea roja) durante diferentes tiempos.

Como se observa en la Fig. 14, sólo las muestras con tiempo de síntesis mayor de 25 minutos presentan la estructura típica del PHI. Además, se observa como la intensidad de los picos  $8.2^\circ$  (-110) y  $14.3^\circ$  (-210), y con ello la cristalinidad, aumenta a medida que aumenta el tiempo de síntesis. Cabe destacar que las muestras de 60 y 90 minutos son muy similares, por lo que el empleo de tiempos mayores de síntesis sólo supondría un aumento en el coste de la producción del material.

Con motivo de intentar reducir el tiempo de síntesis, se estudió la posibilidad de emplear una temperatura de síntesis de 670°C (en vez de 650°C) y se observó que la intensidad de los picos de difracción del PHI obtenido tras 25 minutos a 670°C (línea roja de la Fig. 14) es prácticamente igual a las de la muestra obtenida a 650°C durante 90 minutos.

Esta reducción radical del tiempo de síntesis, aunque a expensas de aumentar ligeramente la temperatura empleada, se traduce en unos costes energéticos mucho menores para la síntesis de NaPHI. Además, el rendimiento de la síntesis es mucho mayor para la muestra de 670°C y 25 minutos (1.4 g vs 0.3 g por lote).

Con el objetivo de contrastar la hipótesis de que una mayor cristalinidad se traduce en una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, se realizaron estudios de adsorción de CO<sub>2</sub> mediante TG de las muestras sintetizadas bajo diferentes condiciones de síntesis. En las Fig. 15 y 16 se recogen los datos de dichos experimentos. Cabe destacar que, en dichos resultados, sólo se están representando los datos obtenidos por el equipo tras la etapa de pretratamiento (cuyo objetivo es desgasificar el adsorbente, eliminando la humedad y posibles gases adsorbidos en él), es decir, a partir de la rampa descendente de temperatura hasta los 30°C más las dos horas a dicha temperatura (ver apartado 3.3.2.), que es cuando la masa comienza a subir debido a la adsorción del gas estudiado (CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>). La cantidad de gas adsorbida (calculada por diferencia de pesada en el equipo de TG) se ha transformado a mmol y se ha normalizado por la masa de adsorbente empleada en cada experimento.

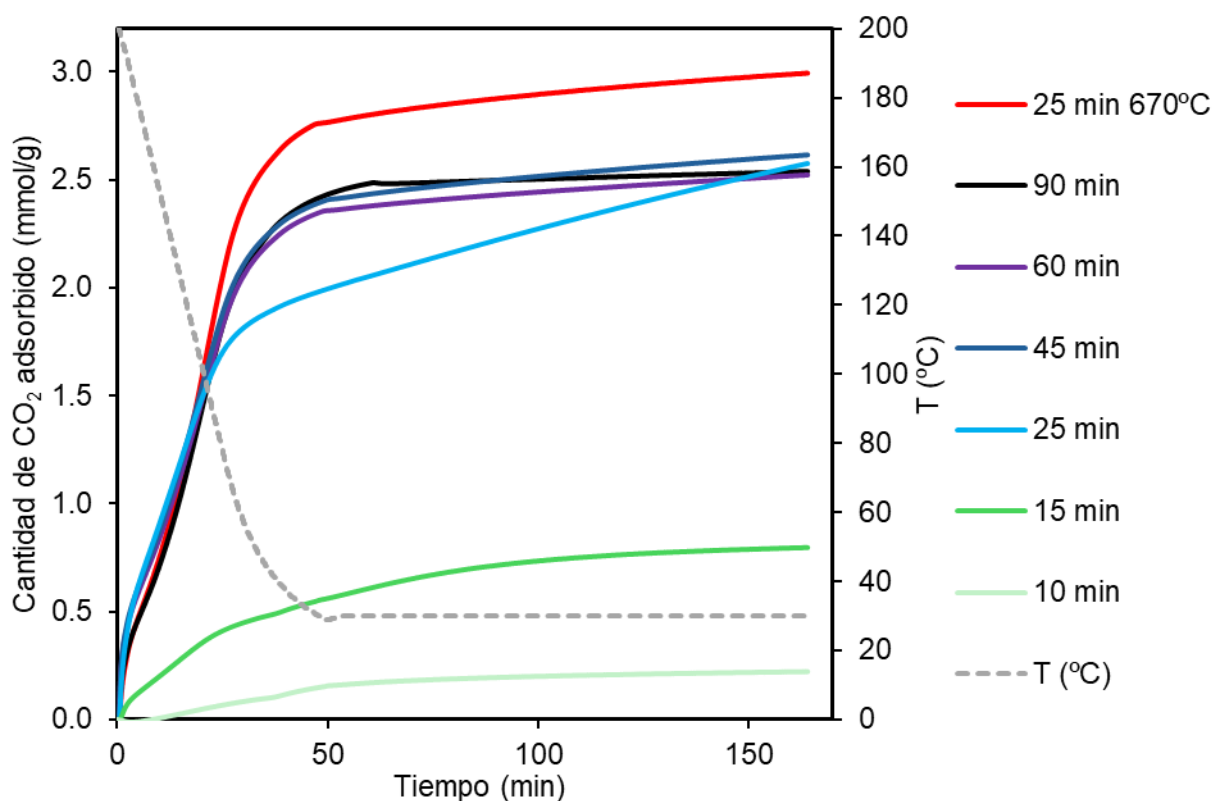


Fig. 15. Resultados de adsorción de CO<sub>2</sub> en TG con NaPHIs con diferentes condiciones de síntesis (temperatura de pretratamiento de 200°C).



Como se observa en la Fig. 15, al aumentar el tiempo de síntesis (y por ende la cristalinidad) del NaPHI, la capacidad de adsorción aumenta significativamente y se hace máxima en el NaPHI sintetizado a 670°C durante 25 minutos, con una capacidad de adsorción de aproximadamente 3 mmol de CO<sub>2</sub> por gramo de NaPHI.

Cabe destacar que este tipo de experimentos termogravimétricos para la obtención de la capacidad de adsorción suelen llevarse a cabo a una temperatura de adsorción constante. Es decir, tras la etapa de pretratamiento a temperatura elevada empleando gas inerte (N<sub>2</sub>), se procedería a una rampa de enfriamiento con el mismo gas inerte (N<sub>2</sub>) y una vez alcanzada la temperatura a la que se desea determinar la adsorción (30°C en este caso), se introduciría el gas a estudiar (CO<sub>2</sub> en este caso). Sin embargo, dado que las muestras aquí estudiadas también adsorben N<sub>2</sub>, es más conveniente introducir el adsorbato a estudiar (CO<sub>2</sub>) al comienzo de la rampa de enfriamiento para que de esta forma reducir las interferencias provocadas por el N<sub>2</sub>.

Si se comparan estos resultados con los de la Fig. 16, obtenidos de manera análoga pero con temperatura de pretratamiento de 300°C, los resultados obtenidos son similares, con la excepción de que, en general, las capacidades de adsorción son menores y que la muestra de 90 minutos a 650°C supera ligeramente a la de 25 minutos a 670°C. Estos resultados son sorprendentes debido a que lo esperable es que una mayor temperatura de pretratamiento resultara en una mejor desgasificación de los adsorbentes y por ende una mayor capacidad de adsorción. La razón de este fenómeno puede deberse a que con temperaturas de pretratamiento elevadas, la estructura del NaPHI se vea modificada, resultando en capacidades de adsorción ligeramente inferiores.

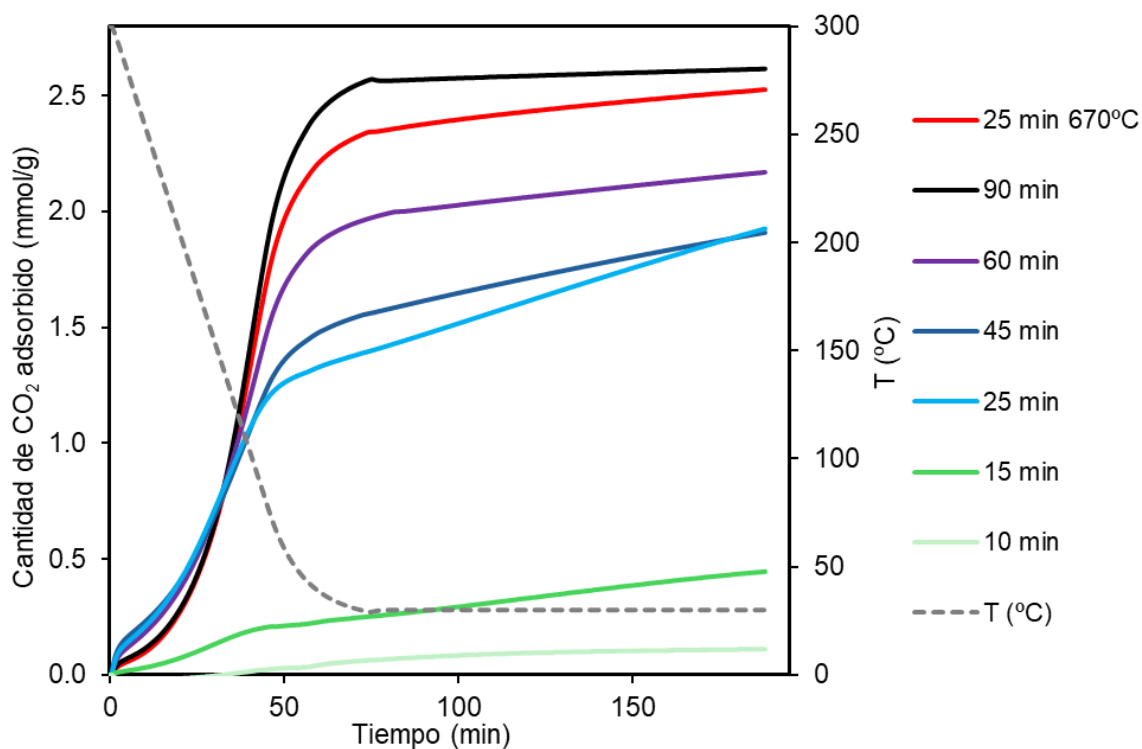


Fig. 16. Resultados de adsorción de CO<sub>2</sub> en TG con NaPHIs con diferentes condiciones de síntesis (temperatura de pretratamiento de 300°C).

Además, se realizaron los mismos estudios de adsorción con nitrógeno, introduciendo N<sub>2</sub> en vez de CO<sub>2</sub> a partir de la rampa de enfriamiento, obteniendo las Fig. 17 y 18.

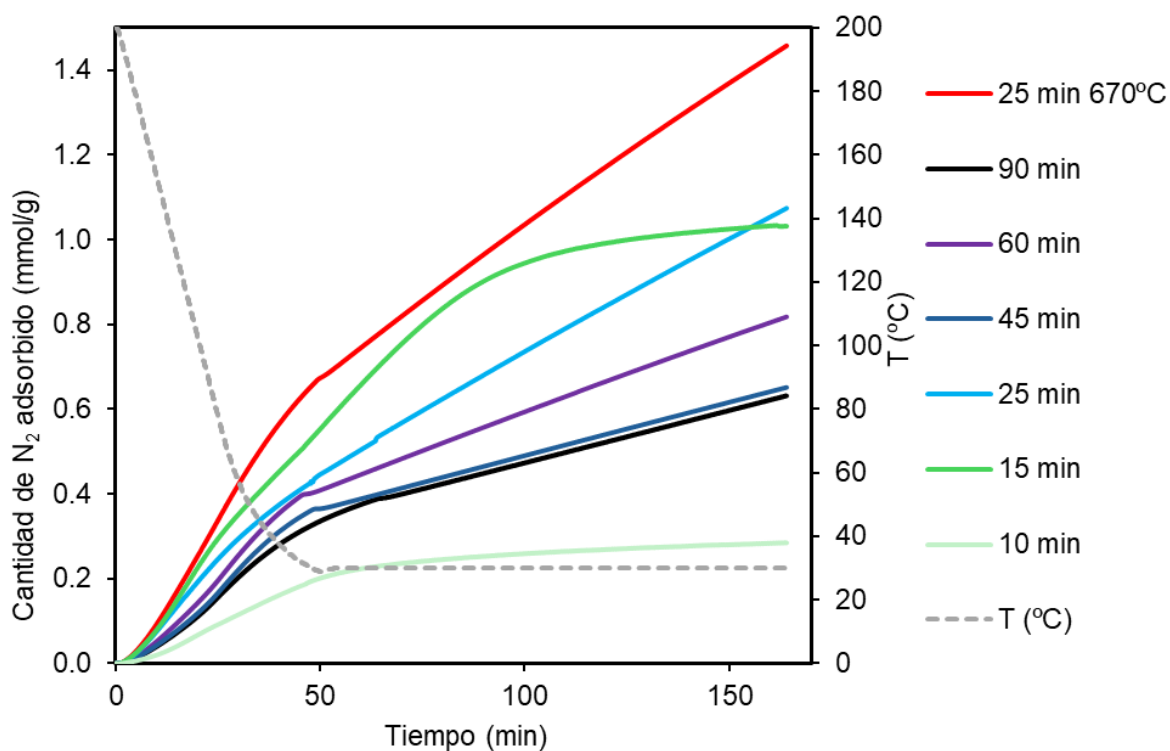


Fig. 17. Resultados de adsorción de N<sub>2</sub> en TG con NaPHIs con diferentes condiciones de síntesis (temperatura de pretratamiento de 200°C).

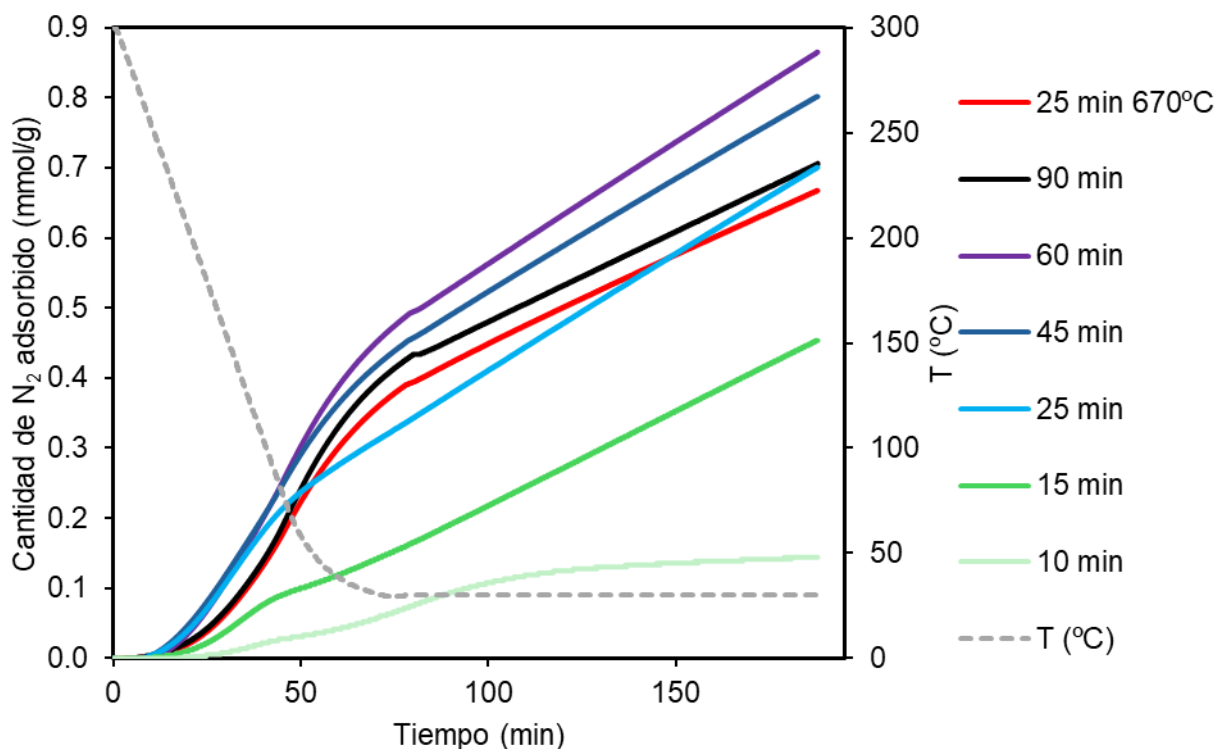


Fig. 18. Resultados de adsorción de  $N_2$  en TG con NaPHIs con diferentes condiciones de síntesis (temperatura de pretratamiento de  $300^\circ\text{C}$ ).

Analizando los resultados de adsorción de  $N_2$  (Fig. 17 y 18), se puede concluir que no hay una tendencia clara entre capacidad de adsorción y cristalinidad (tiempo de síntesis). Sin embargo, se puede afirmar que la capacidad de adsorción de  $N_2$  es significativamente menor que para el  $\text{CO}_2$ , lo que demuestra una mayor afinidad del NaPHI por el  $\text{CO}_2$  que por el  $N_2$ , característica crucial para cualquier adsorbente de  $\text{CO}_2$ .

Con estos resultados, se puede concluir que el NaPHI sintetizado a  $670^\circ\text{C}$  durante 25 minutos es el mejor candidato por su elevada cristalinidad y capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$ , así como por su reducido tiempo de síntesis comparado con la muestra a  $650^\circ\text{C}$  con mejor desempeño (90 minutos), lo que se traduce en un menor coste de producción. Además, este material requiere menores temperaturas de pretratamiento (desgasificación) para alcanzar su mayor capacidad de adsorción ( $200^\circ\text{C}$  vs  $300^\circ\text{C}$  para la muestra de 90 minutos a  $650^\circ\text{C}$ ).

Por otro lado, para comparar las propiedades como adsorbente del KPHI con las del NaPHI, se sintetizó KPHI empleando las condiciones de  $670^\circ\text{C}$  y 25 minutos y se realizaron experimentos de DRX y estudios de la capacidad de adsorción por TG. Los resultados de dichos experimentos se recogen en las Fig. 19 y 20 y se comparan con los resultados para el NaPHI sintetizado a  $670^\circ\text{C}$  durante 25 minutos.

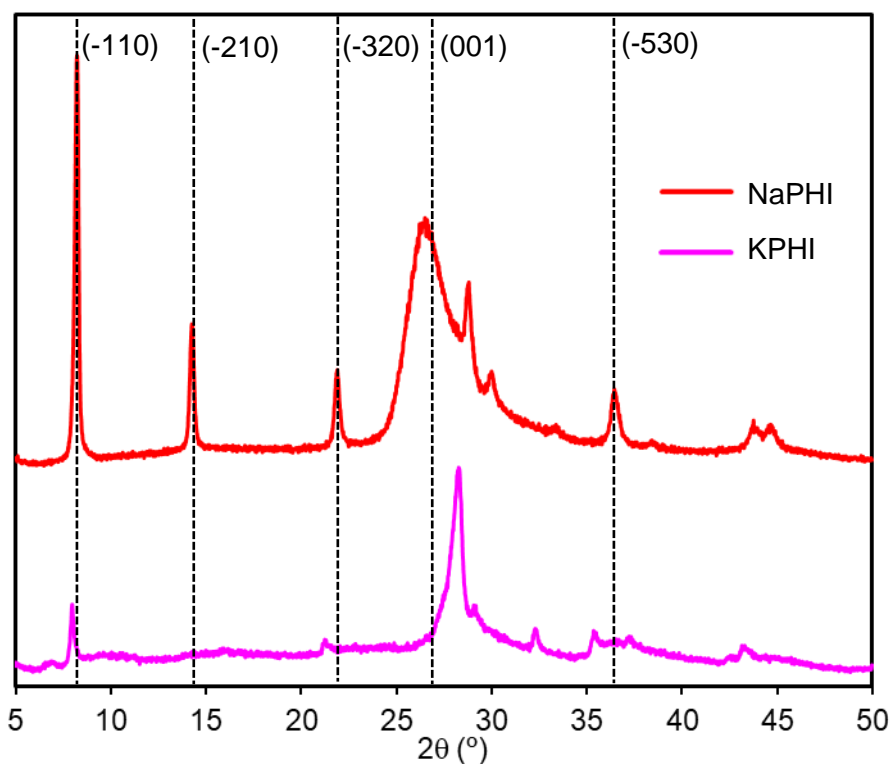


Fig. 19. Resultados de los análisis de DRX de las muestras de NaPHI y KPHI sintetizadas a  $670^\circ\text{C}$  durante 25 minutos.

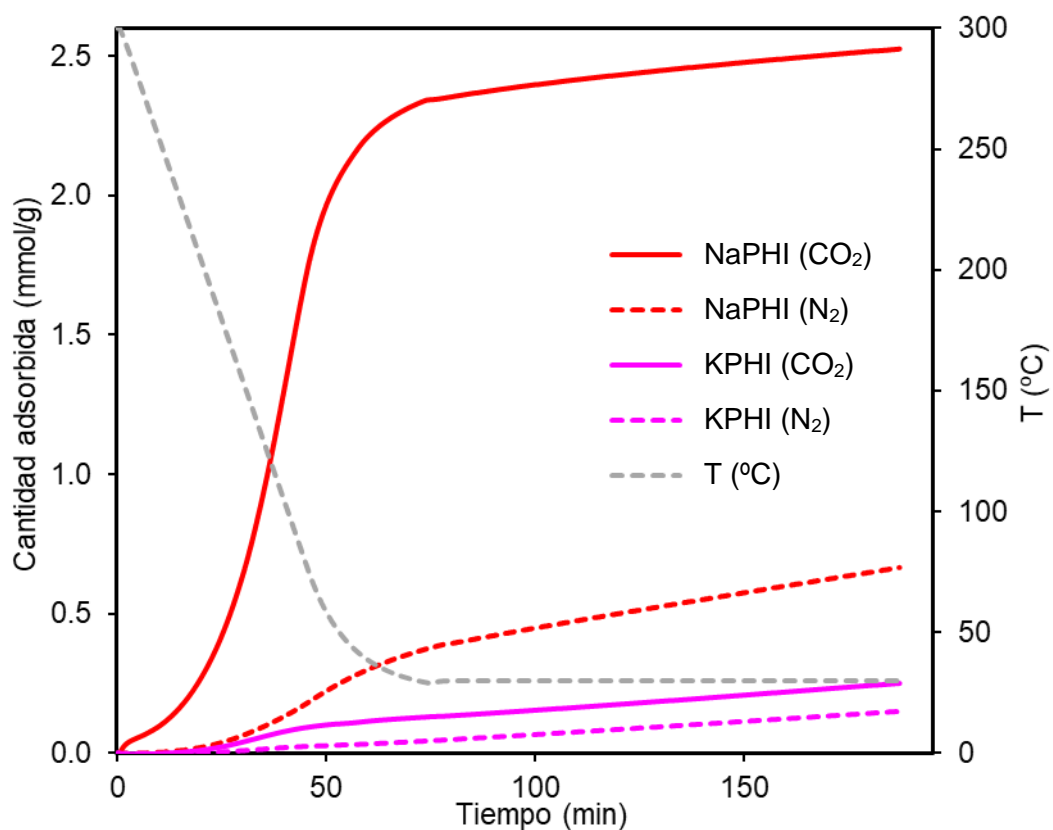


Fig. 20. Resultados de los experimentos de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  en TG con pretratamiento a  $300^\circ\text{C}$  para las muestras de NaPHI y KPHI (síntesis a  $670^\circ\text{C}$ , 25 min).

Como se aprecia en la Fig. 19, el pico (001), correspondiente al ordenamiento del apilamiento de las capas del material, es mucho más estrecho y pronunciado en el caso del KPHI. Sin embargo, el pico (-110) es mucho menor y el (-210) inexistente en el KPHI, lo que sugiere que la presencia de poros compatibles con la adsorción de CO<sub>2</sub> en este material será menor que en el caso del NaPHI. Esta hipótesis se contrasta con los resultados de adsorción en TG presentados en la Fig. 20, donde se puede observar que la adsorción tanto de CO<sub>2</sub> como de N<sub>2</sub> por el KPHI es mucho menor al del NaPHI: 0.25 mmol/g vs 2,53 mmol/g para el CO<sub>2</sub> y 0.15 mmol/g vs 0.67 mmol/g para el N<sub>2</sub>.

Cabe destacar que las condiciones elegidas para la síntesis del KPHI han sido las óptimas para el NaPHI (670°C, 25 minutos), y se podrían haber intentado optimizar las del KPHI para obtener una estructura más cristalina. Sin embargo, una ordenación intracapa, pico (-110), y de conformación eclipsada, pico (-210), del KPHI tan marcada como en el caso del NaPHI no se ha conseguido ni en la bibliografía ni en los ensayos realizados en laboratorio, por lo que se puede concluir que la comparación aquí realizada es justa (y más dada la notable diferencia en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de ambos materiales), al menos hasta que se descubra cómo obtener KPHI más cristalino.

Dada la muy superior capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del NaPHI con respecto al KPHI (aproximadamente diez veces mayor), se ha decidido centrar el trabajo en el NaPHI, seleccionando dicho material para realizar el resto de los estudios y experimentos. De aquí en adelante, a menos que se indique lo contrario, al referirse a NaPHI se estará haciendo mención a aquel sintetizado a las condiciones óptimas (670°C y 25 minutos).

## 4.2. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ADSORCIÓN

Una vez optimizadas las condiciones de síntesis, se deben optimizar las condiciones a las que se van a realizar las medidas de adsorción. Como se ha demostrado en el apartado anterior, la temperatura de pretratamiento es crucial en la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados y se debe escoger una en concreto para realizar los experimentos de adsorción por TG siguientes en las mismas condiciones y de esta forma poder comparar los resultados.

Aunque a priori una temperatura de pretratamiento de 200°C parece ser bastante recomendable atendiendo a los resultados obtenidos en el apartado anterior, se comparará la capacidad de adsorción del NaPHI con temperaturas de pretratamiento de 100, 200, 300 y 400°C realizando experimentos de TG. Atendiendo a estos resultados (Fig. 21) la temperatura óptima de pretratamiento es de 200°C por ser la que hace que se consigan mejores capacidades de adsorción. La razón de que la capacidad de adsorción disminuya drásticamente al emplear una temperatura de pretratamiento de 400°C es que, a temperaturas

tan altas, la estructura del PHI se altera, resultando en la disminución de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, la temperatura de pretratamiento de 100°C es demasiado baja como para eliminar correctamente los gases y humedad presentes en el material, por lo que la adsorción posterior es menor.

Por ello, de aquí en adelante, a excepción de que se indique lo contrario, los ensayos de adsorción en TG serán llevados a cabo con temperaturas de pretratamiento de 200°C (y con las rampas de calentamiento, enfriamiento, y tiempos de reposo a temperatura constante indicados en el apartado 3.3.2.).

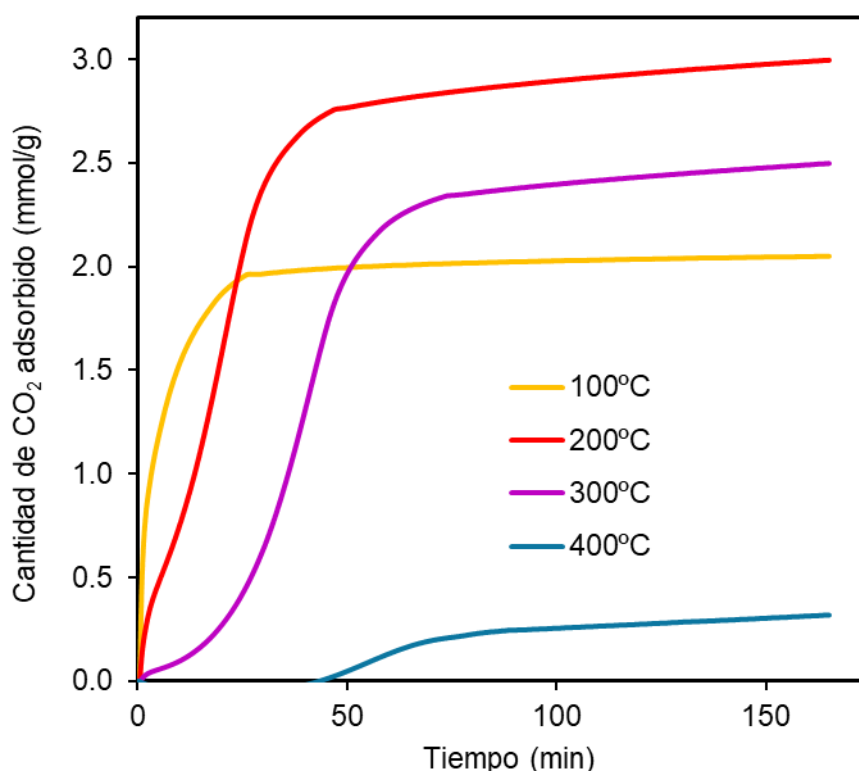


Fig. 21. Resultados de adsorción de CO<sub>2</sub> en TG con NaPHI a diferentes temperaturas de pretratamiento.

#### 4.3. SÍNTESIS DE PCN Y COMPARACIÓN CON NaPHI

Como se comentó en apartados anteriores, uno de los motivos principales para que los PHIs posean buenas propiedades como adsorbentes de CO<sub>2</sub>, a parte de su elevada cristalinidad y presencia de poros, es que en su estructura se encuentran grupos amino. Por tanto, es de esperar que la adsorción tenga lugar principalmente en dichos grupos funcionales. Por ello, surge la pregunta de si el PCN, con una estructura mucho más amorfa que el PHI, pero con mayor número de grupos amino, podría ser un material mejor que los PHIs para la adsorción de CO<sub>2</sub>. Por este motivo, se preparó PCN introduciendo diciandiamida en la mufla durante 4 horas a 550°C.

En la Fig. 22. se muestran los difractogramas del NaPHI y del PCN, donde se observa que el difractograma de PCN presenta dos anchos picos de difracción a  $13^\circ$  y  $27.4^\circ$ , correspondiendo a la ordenación de la estructura de poliheptazina intra e interlaminar respectivamente (Wang *et al.*, 2009). Es evidente que la estructura de PCN es poco ordenada y el análisis DRX no muestra indicios de la presencia de poros estructurales.

Analizando los datos representados en la Fig. 23, se puede afirmar que la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  del PCN es prácticamente nula (0.054 mmol/g) en comparación con la del NaPHI (2.996 mmol/g), por lo que se puede concluir que la mera presencia de grupos amino no garantiza la adsorción de  $\text{CO}_2$ , siendo la cristalinidad y presencia de poros en la estructura de los PHIs claves en la capacidad de éstos para adsorber  $\text{CO}_2$ . Una posible explicación para dicha ausencia de afinidad de los grupos amino residuales del PCN hacia el  $\text{CO}_2$  es que el enlazamiento de los aminos secundarios y primarios con otras unidades de heptazina mediante la formación de enlaces de hidrógeno impida la captura de  $\text{CO}_2$ .

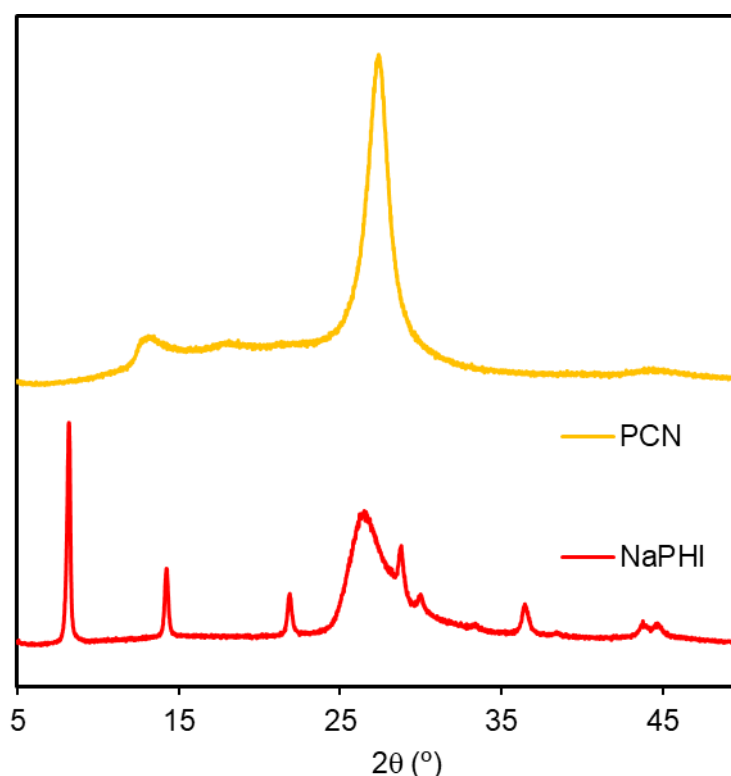


Fig. 22. Resultados de los análisis de DRX de las muestras de NaPHI y PCN.

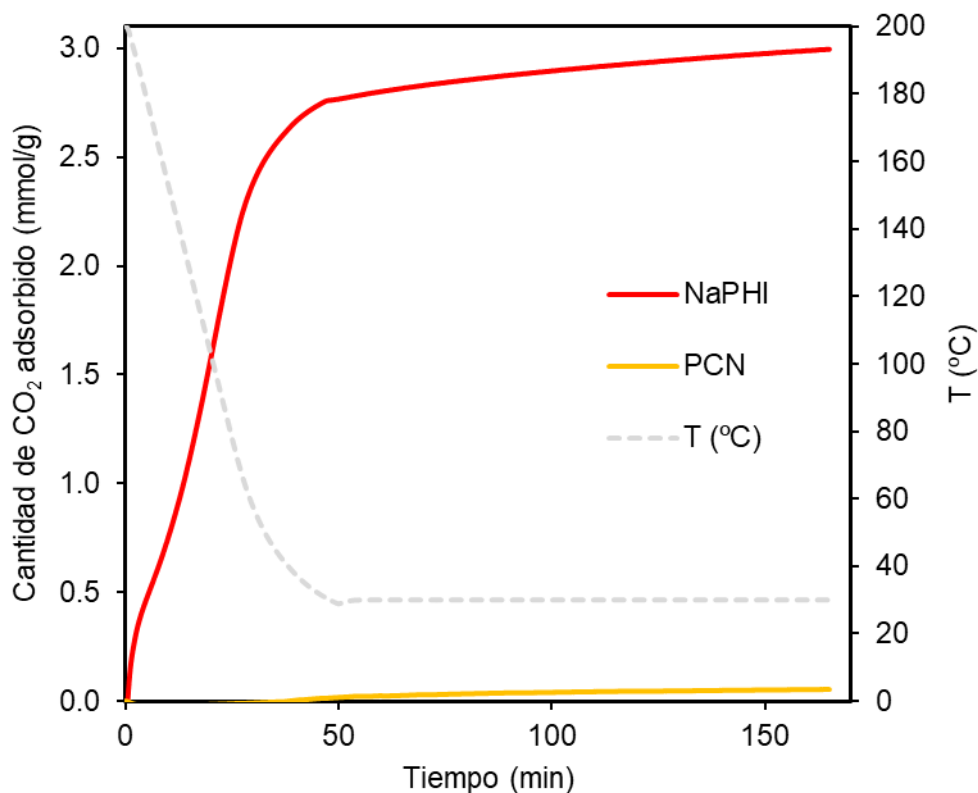


Fig. 23. Resultados de los experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> en TG del NaPHI y PCN (temperatura de pretratamiento 200°C)

#### 4.4. ADSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> POR NaPHI INTERCAMBIADO IÓNICAMENTE

##### 4.4.1. Introducción

Dado que los PHIs son nitruros de carbono iónicos, se ha estudiado el efecto de introducir diferentes cationes en la misma estructura cristalina. Para ello, se debe partir de un mismo PHI, en nuestro caso NaPHI, por presentar elevada cristalinidad y capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, y se deben sustituir los cationes Na<sup>+</sup> por otros diferentes (K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>). Cabe destacar que este proceso no es para nada análogo a sintetizar KPHI, CaPHI, etc. directamente calentando melamina y cloruros de dichos cationes, ya que la estructura cristalina, y con ello la capacidad de adsorción, sería totalmente diferente.

Como se ha comentado con anterioridad, las zeolitas presentan similitudes con los PHIs dado que ambos son materiales cristalinos con una estructura cargada negativamente contrabalanceada con cationes. Además, existen estudios que demuestran que ciertos tipos de zeolitas que contienen anillos de 8 miembros (8MR), como las chabasitas, exhiben el efecto conocido como “*Molecular Trapdoor Effect*” que hace que estas actúen como tamices moleculares selectivos a ciertas moléculas como el CO<sub>2</sub>. Este fenómeno se basa en la habilidad de la molécula que se va a adsorber para inducir una desviación temporal y reversible en el catión ubicado en el centro del poro de la zeolita, permitiendo la entrada de



dicha molécula. Este fenómeno permite, por tanto, separar selectivamente moléculas como el  $\text{CO}_2$  de otras como el  $\text{CO}$  o el  $\text{N}_2$ , de menor tamaño. Estos cationes “puerta” están ubicados dentro los (8MR) de la zeolita, y se ha demostrado que el  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  y  $\text{Cs}^+$  pueden contribuir a la adsorción selectiva de  $\text{CO}_2$  (Shang *et al.*, 2013) (Shang *et al.*, 2012). Sin embargo, cuando dichos cationes son sustituidos mediante intercambio iónico por otros más pequeños que el  $\text{K}^+$ , incluyendo los protones, este efecto se pierde. Por ello, el estudio de las propiedades de adsorción de los PHIs con diferentes cationes resulta altamente interesante, pues el papel que desempeña el catión en el mecanismo de adsorción puede ser determinante, influyendo en la selectividad de la adsorción de  $\text{CO}_2$ .

Por otro lado, aparte de sustituir los cationes  $\text{Na}^+$  por otros diferentes, se ha estudiado el resultado de eliminar los cationes introduciendo protones, empleando soluciones acuosas ácidas. El objetivo es comprobar si la eliminación del  $\text{Na}^+$  desordena la estructura cristalina del NaPHI y si, por otro lado, al eliminar los cationes sodio, se reducen los impedimentos estéricos en los poros del material, permitiendo adsorber una mayor cantidad de  $\text{CO}_2$ . Tanto el procedimiento seguido para el intercambio iónico como para la protonación están descritos en los apartados 3.2.2. y 3.2.3. respectivamente.

#### 4.4.2. Caracterización de las muestras protonadas e intercambiadas

Tras realizar el intercambio iónico y la protonación del NaPHI se realizaron experimentos de espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) para estudiar la eficacia de dichos procesos. Como se puede observar en los resultados recogidos en la tabla IX, la mayor parte de los cationes  $\text{Na}^+$  fueron sustituidos en los procesos de intercambio iónico y protonación.

Tabla IX. Resultados de los análisis de ICP-MS de las muestras de NaPHI intercambiadas iónicamente y protonadas (X es el catión introducido).

|                            | $\text{Na}^+$ (mmol/g) | X (mmol/g) | $\text{Na}^+$ (mg/g) | X (mg/g) |
|----------------------------|------------------------|------------|----------------------|----------|
| NaPHI                      | 3.17                   | 0.00       | 72.96                | n/a      |
| $\text{K}^+$ /NaPHI        | 0.07                   | 2.29       | 1.70                 | 89.73    |
| $\text{Rb}^+$ /NaPHI       | 0.06                   | 3.67       | 1.37                 | 314.02   |
| $\text{Cs}^+$ /NaPHI       | 0.30                   | 1.29       | 6.92                 | 171.23   |
| $\text{Ca}^{2+}$ /NaPHI    | 0.08                   | 1.39       | 1.89                 | 55.65    |
| $\text{H}^+$ /NaPHI 0.05 M | 0.24                   | 0.00       | 5.50                 | n/a      |
| $\text{H}^+$ /NaPHI 0.1 M  | 0.08                   | 0.00       | 1.80                 | n/a      |
| $\text{H}^+$ /NaPHI 1.0 M  | 0.03                   | 0.00       | 0.58                 | n/a      |

Una vez que se ha verificado la correcta sustitución de los cationes  $\text{Na}^+$ , el siguiente objetivo ha sido determinar los efectos de dicho intercambio en la estructura cristalina de los materiales. Para ello, se han realizado experimentos de DRX, obteniendo los resultados que se muestran en la Fig. 24.

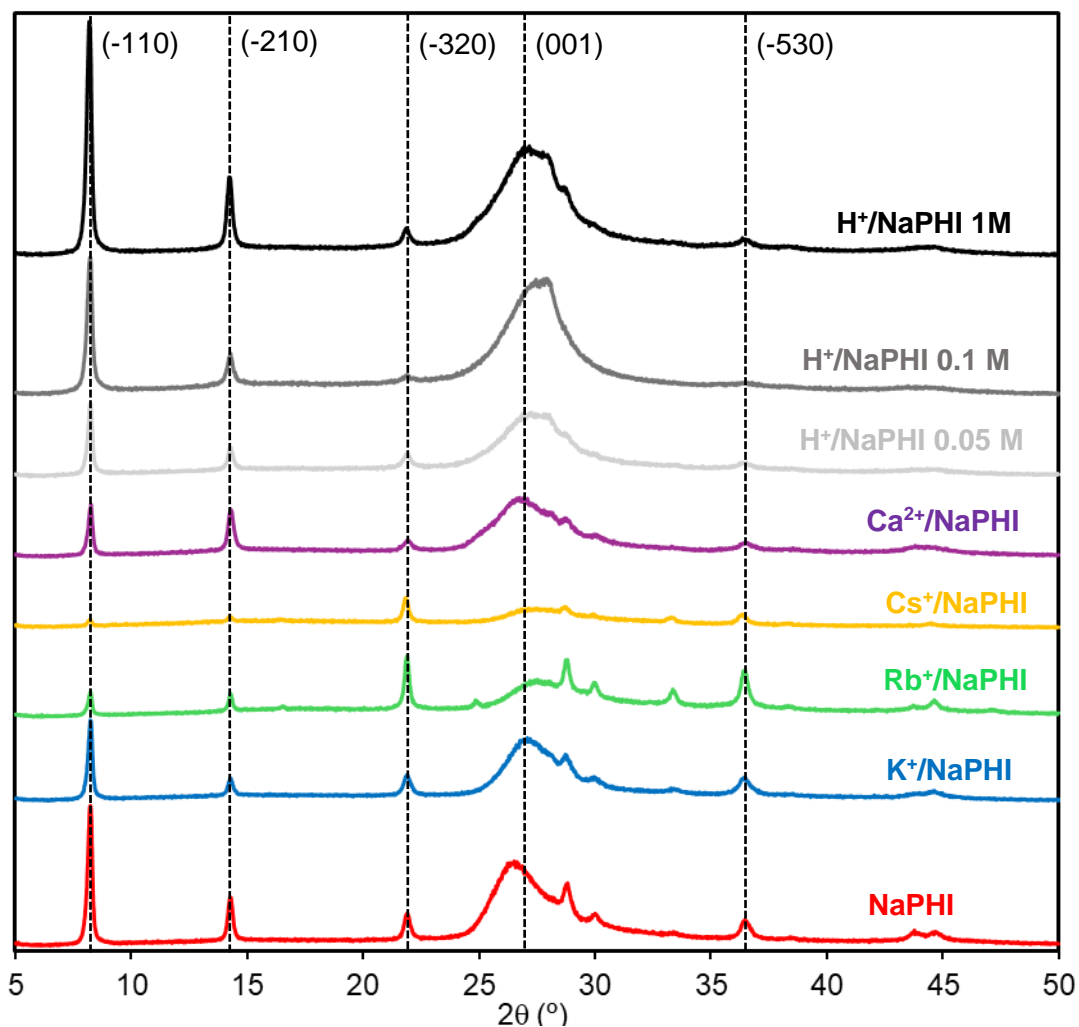


Fig. 24. Resultados de los análisis de DRX de las muestras de NaPHI intercambiadas iónicamente y protonadas.

Numerosas conclusiones se pueden dilucidar a partir de los patrones de difracción mostrados en la Fig. 24. Comenzando por las muestras protonadas, se puede concluir que el intercambio de cationes  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$  apenas modifica la estructura cristalina del NaPHI, pues la intensidad de los picos a (-110) y (-210), correspondientes al ordenamiento intracapa y a la conformación eclipsada respectivamente, apenas se modifican. Únicamente se puede atisbar un ligero aumento de la intensidad de dichos picos para la muestra protonada con ácido 1 M, y un ligero descenso en la muestra 0.05 M. La explicación más probable a este suceso es que en el proceso de sustitución del  $\text{Na}^+$  por los protones, la estructura del NaPHI sufre una ligera amorfización cuando la sustitución no es completa (muestra 0.05 M), pero cuando la

sustitución del  $\text{Na}^+$  es prácticamente completa (muestra 1 M) la interferencia destructiva debido a la presencia de iones más pesados dentro de los poros disminuye, dando lugar a una mayor intensidad de picos de difracción. En cuanto a las muestras intercambiadas iónicamente, la estructura se conserva (aunque la cristalinidad se reduce ligeramente) en las muestras intercambiadas por  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Rb}^+$ , lo que es indicativo del elevado orden estructural del material de partida. Como era de esperar, cuanto mayor sea el tamaño del catión introducido, más se disturba la estructura cristalina del NaPHI, de ahí que la intensidad de los picos (-110) y (-210) sea menor para la muestra de  $\text{Rb}^+$ /NaPHI que para el  $\text{K}^+$ /NaPHI y  $\text{Ca}^{2+}$ /NaPHI e incluso prácticamente nula para el  $\text{Cs}^+$ /NaPHI, produciéndose una amorfización prácticamente total.

Sin embargo, la disminución del pico (-110) no puede atribuirse sólo a una disminución del orden intraplano del material (sí en gran parte) sino también a la interferencia destructiva que provocan los cationes de elevado tamaño en la difracción de los rayos X. Hay que entender que la presencia del pico (-110) en los difractogramas de los PHIs se debe a la difracción de los planos formados por C y N de los bordes de los poros (atravesando las láminas apiladas del PHI), que generan una interferencia constructiva y consecuentemente un pico en el difractograma. Sin embargo, si en dichos poros en lugar de  $\text{Na}^+$  o  $\text{H}^+$  se introducen cationes más grandes y con más electrones, como el  $\text{Rb}^+$  o el  $\text{Cs}^+$ , dicho aumento de electrones produce una difracción de rayos X mayor, generando una señal que se interfiere destructivamente con la comentada anteriormente, haciendo que el pico correspondiente en el difractograma disminuya o se anule completamente.

#### **4.4.3. Estudio de la capacidad de adsorción de las muestras protonadas e intercambiadas**

Tras analizar el cambio en la estructura cristalina de las muestras protonadas e intercambiadas iónicamente, se procedió a realizar estudios de capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  en TG, obteniendo los resultados que se muestran en la Fig. 25. Analizando dichos resultados se observa que la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de las muestras protonadas es mucho menor que la del NaPHI original. Esto es contrario a lo que cabría esperar en un primer momento pues al eliminar los cationes  $\text{Na}^+$  y sustituirlos por  $\text{H}^+$ , mucho más pequeños, se eliminan impedimentos estéricos, resultando más fácil para el  $\text{CO}_2$  acceder a los poros del material. Esto sería cierto si la adsorción del  $\text{CO}_2$  fuera por condensación en el interior de los poros, sin embargo, la polarización de la molécula de  $\text{CO}_2$  y de la estructura del PHI parece jugar un papel crucial en el proceso de adsorción. Dado que la capacidad de polarización de diferentes cationes no es la misma (y muy distinta a la de los  $\text{H}^+$ ), la capacidad de adsorción se ve altamente modificada. Cuanta mayor basicidad tiene el catión (mayor basicidad al bajar en la tabla periódica), mayor capacidad tiene de polarizar el PHI y el  $\text{CO}_2$ , en el cual se

generan cargas parciales negativas en los oxígenos (interaccionando así con el catión) y carga parcial positiva en el carbono, interaccionando con las moléculas de las paredes de los poros del PHI y fomentando la adsorción. Esta es la razón por la que en las muestras protonadas se disminuye la capacidad de adsorción notablemente.

Con el razonamiento anterior, cabría pensar que las muestras intercambiadas iónicamente con cationes grandes, como  $\text{Cs}^+$  o  $\text{Rb}^+$  tuvieran capacidades de adsorción mayores. Sin embargo, observando la Fig. 25, se comprueba lo contrario. La razón de este suceso es que, a pesar de que la polarización aumenta con los cationes de mayor tamaño, precisamente dicho aumento de tamaño genera más impedimentos estéricos, haciendo que la capacidad de adsorción sea menor, así como la cinética de la adsorción, como se puede comprobar en el aumento más lento de la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbido para las muestras intercambiadas (región de los 0 a los 50 minutos de la Fig. 25). Además, el elevado peso molecular de cationes como el  $\text{Cs}^+$  o el  $\text{Rb}^+$  hacen que el peso del PHI aumente, por lo que la capacidad de adsorción expresada en cantidad de  $\text{CO}_2$  por masa de adsorbente disminuye (ver apartado 4.4.4).

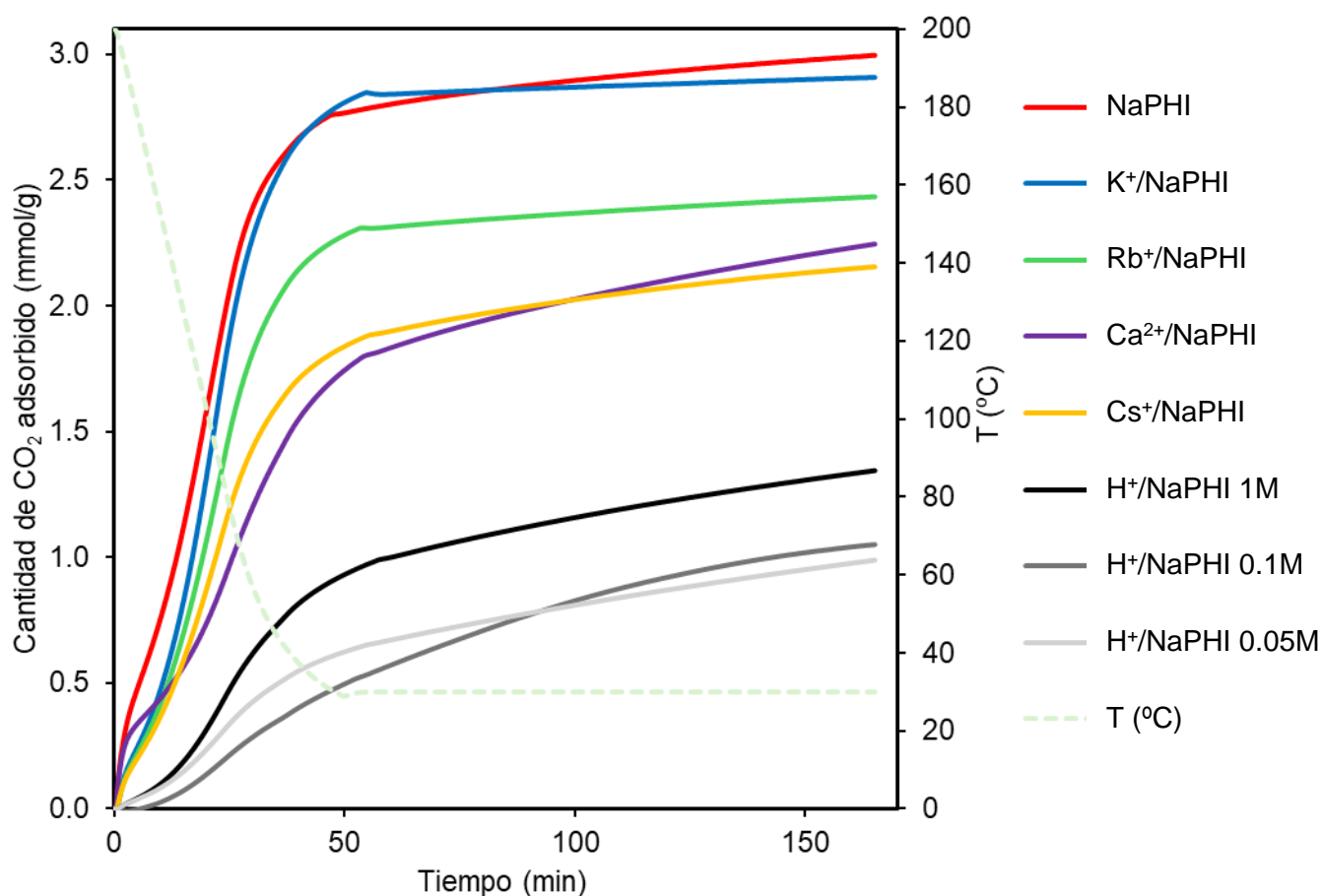


Fig. 25. Resultados de adsorción de  $\text{CO}_2$  en TG (pretratamiento a  $200^{\circ}\text{C}$ ).

Por otro lado, se realizaron experimentos de capacidad de adsorción de  $N_2$  en TG, mostrándose los resultados en la Fig. 26. De nuevo, la capacidad de adsorción de  $N_2$  de las muestras protonadas e intercambiadas iónicamente es menor que la del NaPHI de partida, sin una tendencia clara. Se observa que la cinética de adsorción de  $N_2$  es significativamente más lenta que la del  $CO_2$ , lo cual parece indicar una mayor afinidad del adsorbente hacia la captura del del dióxido de carbono.

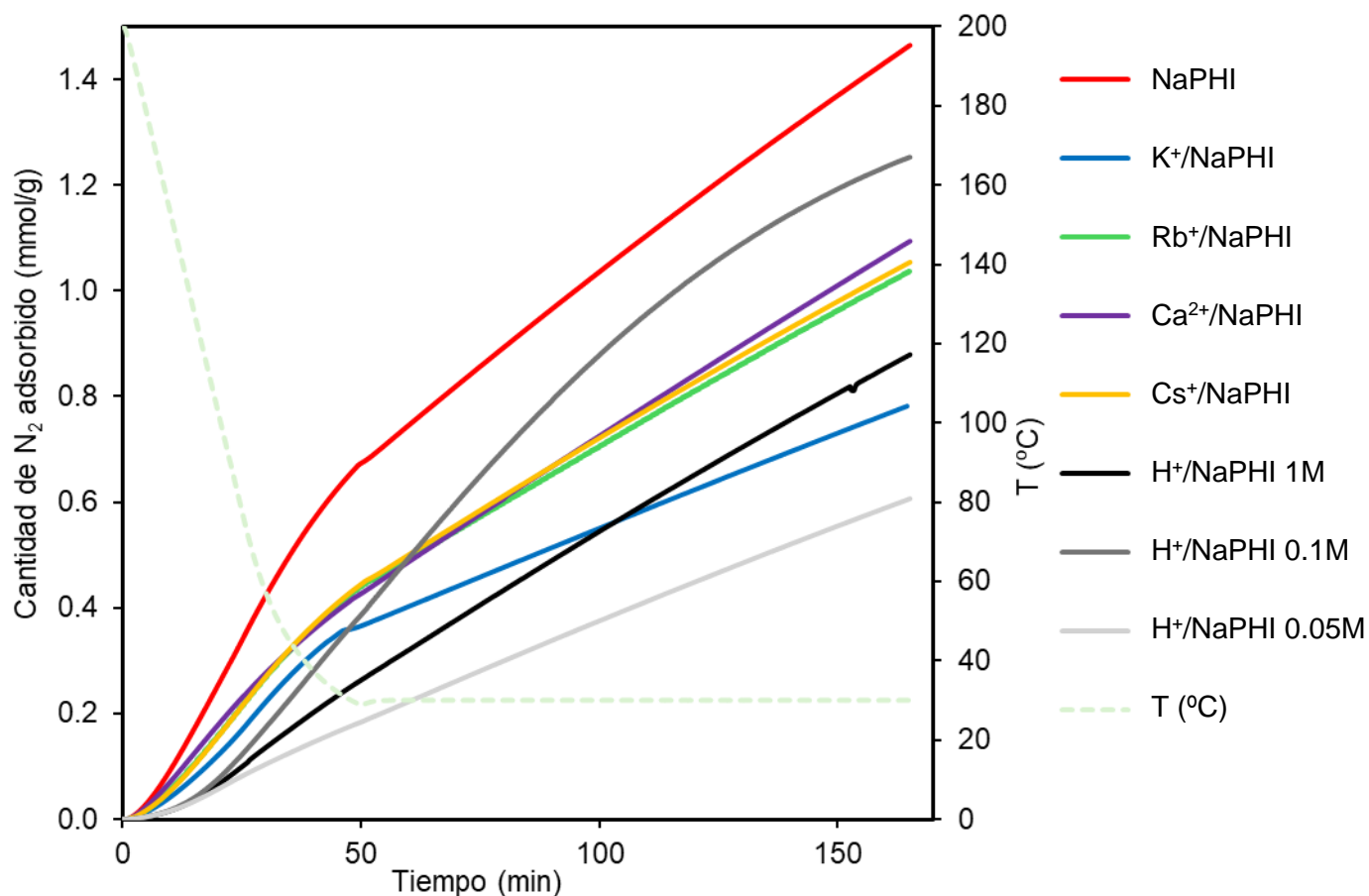


Fig. 26. Resultados de adsorción de  $N_2$  en TG (pretratamiento a  $200^{\circ}C$ ).

#### 4.4.4. Normalización de las capacidades de adsorción

Hasta este punto, todas las capacidades de adsorción, expresadas en mmol/g, obtenidas en los ensayos de TG, se han calculado teniendo en cuenta el peso inicial de la muestra empleada. Dado que en la etapa inicial de pretratamiento (no representada en las gráficas de TG) la masa de la muestra disminuye debido a la eliminación de agua y gases adsorbidos, sería más realista recalcular los valores de adsorción teniendo en cuenta la masa de adsorbente desgasificado. Para explicar el procedimiento empleado, en la Fig. 27. se muestra una representación de los datos brutos que se obtienen en un ensayo de TG. En dicha gráfica, se puede observar como la masa de muestra inicial (22.287 mg) disminuye en las etapas de rampa de calentamiento hasta  $200^{\circ}C$  y temperatura constante a  $200^{\circ}C$  hasta

los 17.621 mg. A partir de este punto (1), se cambia el flujo de N<sub>2</sub> por CO<sub>2</sub> y se comienza a disminuir la temperatura, por lo que el NaPHI comienza a adsorber CO<sub>2</sub> y su masa aumenta.

Por tanto, para calcular la cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida en cada momento, basta con calcular la diferencia de masa en cada instante posterior al punto (1), con la masa en dicho momento. Ejemplificando el cálculo para un instante cualquiera (2):

$$\text{Masa } CO_{2,ads,(2)} = \text{Masa (2)} - \text{Masa (1)} = 20.000 \text{ mg} - 17.621 \text{ mg} = 2.379 \text{ mg}$$

Convirtiendo masa a moles y dividiendo por la masa inicial de muestra:

$$CO_{2,ads,(2)} \left( \frac{mmol}{g} \right) = \frac{2.379 \text{ mg } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mmol } CO_2}{44.01 \text{ mg } CO_2}}{22.287 \text{ mg} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}} = 2.425 \frac{mmol}{g}$$

Realizando este cálculo para todos los valores a partir del punto (1) y representándolos, se obtienen las gráficas de adsorción en TG mostradas en los apartados anteriores.

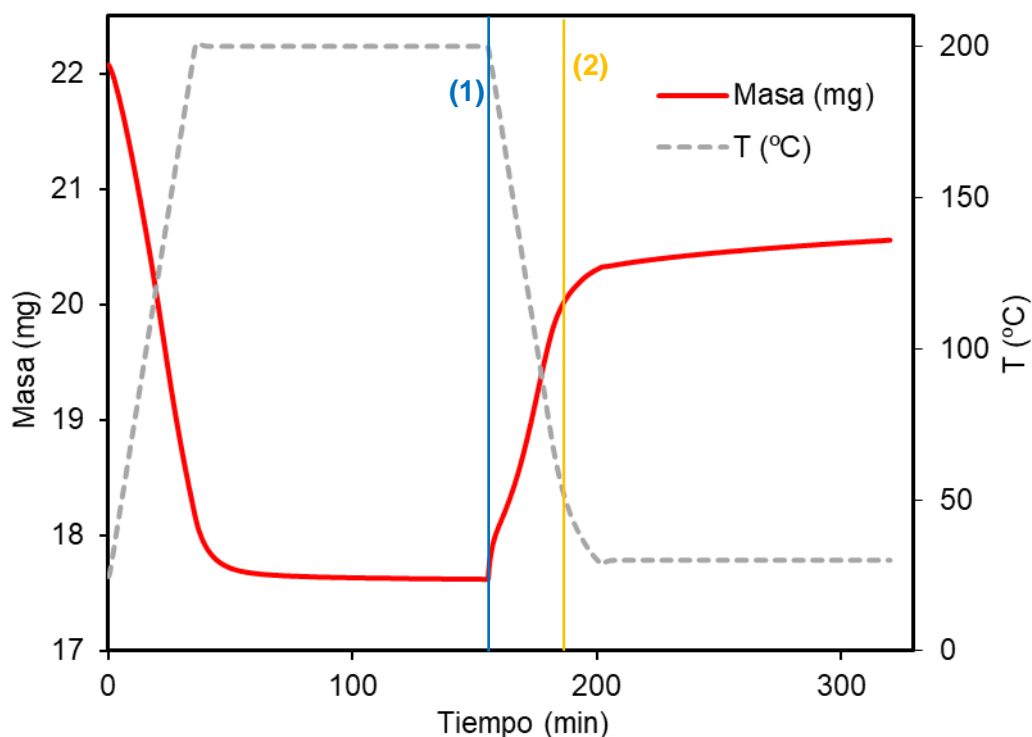


Fig. 27. Resultados brutos del ensayo de adsorción en TG de NaPHI (pretratamiento a 200°C).

Sin embargo, como se ha comentado, otra forma alternativa de realizar los cálculos de la capacidad de adsorción es tener en cuenta la masa de la muestra desgasificada, en este caso la del punto (1), que es cuando el pretratamiento a temperatura elevada para eliminar gases y humedad finaliza y comienza la rampa de temperatura descendente y con ello el

material comienza a adsorber. En ese caso, la capacidad de adsorción para un instante (2) sería:

$$CO_{2,ads,(2)} \left( \frac{mmol}{g} \right) = \frac{2.379 \text{ mg } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ mmol } CO_2}{44.01 \text{ mg } CO_2}}{17.621 \text{ mg} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}} = 3.068 \frac{mmol}{g}$$

Evidentemente, la capacidad de adsorción expresada en mmol de CO<sub>2</sub> por gramo de adsorbente es mayor si se tiene en cuenta la masa de adsorbente desgasificado, dado que esta es menor que para el adsorbente sin desgasificar (sin pretratamiento). Para obtener el valor de capacidad de adsorción de las muestras, se realizan los mismos cálculos aquí ejemplificados, pero para el instante final, cuando el proceso de adsorción se da por finalizado, en vez de para un punto arbitrario (2). Se recogen en la tabla X los valores de capacidad máxima (en el final del experimento) de adsorción de CO<sub>2</sub> con esta corrección.

Además, como se comentó en el apartado 4.4.3., también resulta interesante calcular la capacidad de adsorción de las diferentes muestras normalizándola por la masa de NaPHI excluyendo la masa de los cationes (y de humedad y gases eliminados en el pretratamiento). De esta forma, se puede estudiar con más rigor la variación de la capacidad de adsorción del marco polimérico de PHI al sustituir el Na<sup>+</sup> por otros cationes. Dado que los cationes introducidos tienen diferente peso que el Na<sup>+</sup>, la masa del material intercambiado puede variar significativamente y con ello la capacidad de adsorción en base a la masa de adsorbente (mmol/g). En otras palabras, es posible que al intercambiar el Na<sup>+</sup> por otro catión, la muestra adsorba más cantidad de CO<sub>2</sub> que el NaPHI de partida, pero debido a que los cationes introducidos son mucho más pesados que el Na<sup>+</sup>, el peso del material sea significativamente mayor, obteniendo una capacidad de adsorción en mmol/g menor. Para poder restar el peso de los cationes, se emplean los datos de ICP-MS recogidos en la tabla IX. Ejemplificando el cálculo para el NaPHI de partida:

$$\%Na^+ = \frac{72.96 \text{ mg } Na^+ \cdot \frac{1 \text{ g } Na^+}{1000 \text{ mg } Na^+}}{1 \text{ g } NaPHI} \cdot 100 = 7.296 \%$$

Por tanto, la capacidad de adsorción del NaPHI normalizada por masa de muestra desgasificada y sin cationes será:

$$3.79 \frac{mmol \text{ } CO_2}{g \text{ } NaPHI_{desg.}} \cdot \frac{100 \text{ g } NaPHI_{desg.}}{(100 - 7.296)g \text{ } NaPHI_{desg.,sin \text{ cat.}}} = 4.09 \frac{mmol}{g}$$

Ejemplificando el cálculo para la muestra K<sup>+</sup>/NaPHI:

$$\%Na^+ = \frac{1.70 \text{ mg } Na^+ \cdot \frac{1 \text{ g } Na^+}{1000 \text{ mg } Na^+}}{1 \text{ g } NaPHI} \cdot 100 = 0.170 \%$$

$$\%K^+ = \frac{89.73 \text{ mg } Na^+ \cdot \frac{1 \text{ g } Na^+}{1000 \text{ mg } Na^+}}{1 \text{ g } NaPHI} \cdot 100 = 8.973 \%$$

$$3.54 \frac{\text{mmol } CO_2}{\text{g } K^+/NaPHI_{desg.}} \cdot \frac{100 \text{ g } K^+/NaPHI_{desg.}}{(100 - 0.170 - 8.973) \text{ g } K^+/NaPHI_{desg.,sin cat.}} = 3.90 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

El cálculo para el resto de las muestras es análogo, reuniéndose los resultados en la tabla X.

Tabla X. Capacidades de adsorción máximas de CO<sub>2</sub> obtenidas en TG con temperatura de pretratamiento de 200°C normalizadas por masa inicial de muestra (a), por masa de muestra desgasificada (b) y por masa de muestra desgasificada excluyendo la masa de los cationes, marco de PHI (c).

| Muestra                      | CO <sub>2</sub> adsorbido (mmol/g) |      |      |
|------------------------------|------------------------------------|------|------|
|                              | (a)                                | (b)  | (c)  |
| NaPHI                        | 2.99                               | 3.79 | 4.09 |
| K <sup>+</sup> /NaPHI        | 2.91                               | 3.54 | 3.90 |
| Rb <sup>+</sup> /NaPHI       | 2.43                               | 2.89 | 4.24 |
| Cs <sup>+</sup> /NaPHI       | 2.16                               | 2.55 | 3.09 |
| Ca <sup>2+</sup> /NaPHI      | 2.25                               | 2.82 | 2.99 |
| H <sup>+</sup> /NaPHI 0.05 M | 0.99                               | 1.26 | 1.27 |
| H <sup>+</sup> /NaPHI 0.1 M  | 1.05                               | 1.34 | 1.34 |
| H <sup>+</sup> /NaPHI 1.0 M  | 1.34                               | 1.75 | 1.75 |

Analizando los resultados incluidos en la tabla X, se puede especular que el intercambio de los cationes Na<sup>+</sup> del NaPHI por otros más grandes no impiden estéricamente la penetración del CO<sub>2</sub> en los poros, ya que las capacidades de adsorción normalizadas a la masa del marco de PHI (columna c de la tabla X) del K<sup>+</sup>/NaPHI, Rb<sup>+</sup>/NaPHI y Cs<sup>+</sup>/NaPHI son similares al NaPHI de partida. Incluso, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> es ligeramente superior para el Rb<sup>+</sup>/NaPHI que para el NaPHI. La razón de que los cationes de mayor tamaño no generen impedimentos estéricos sustanciales puede ser debida a que los cationes posean cierta movilidad, no estando fijos en posiciones cristalográficas definidas. Aun así, como se comentó anteriormente, el tamaño del catión sí parece influir en la cinética del proceso, siendo ésta más lenta cuanto mayor es el catión (ver Fig. 25).



En general, el intercambio iónico y la protonación generaron resultados interesantes respecto a las posibles interacciones entre el marco de PHI y los cationes, así como entre el marco y los adsorbatos. Claramente, los cationes juegan un papel significativo en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>.

#### 4.5. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN VOLUMÉTRICA

Con el fin de obtener más datos acerca de las características de los materiales sintetizados, como su área BET ( $S_{\text{BET}}$ ) y selectividad, así como para contrastar las capacidades de adsorción obtenidas en los ensayos de TG, se realizaron estudios de fisisorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Estos estudios se han realizado únicamente para las muestras de NaPHI, K<sup>+</sup>/NaPHI, Rb<sup>+</sup>/NaPHI y Cs<sup>+</sup>/NaPHI, por ser las que presentan mayor capacidad de adsorción por masa de marco de PHI (ver tabla X) y por ser las más análogas entre sí (NaPHI y NaPHIs intercambiados por un catión monovalente).

Antes de todos los experimentos, la muestra correspondiente se desgasificó (pretratamiento) según las condiciones descritas en el apartado 3.3.5. En la Fig. 28. se recogen los datos de adsorción con N<sub>2</sub> a 77 K.

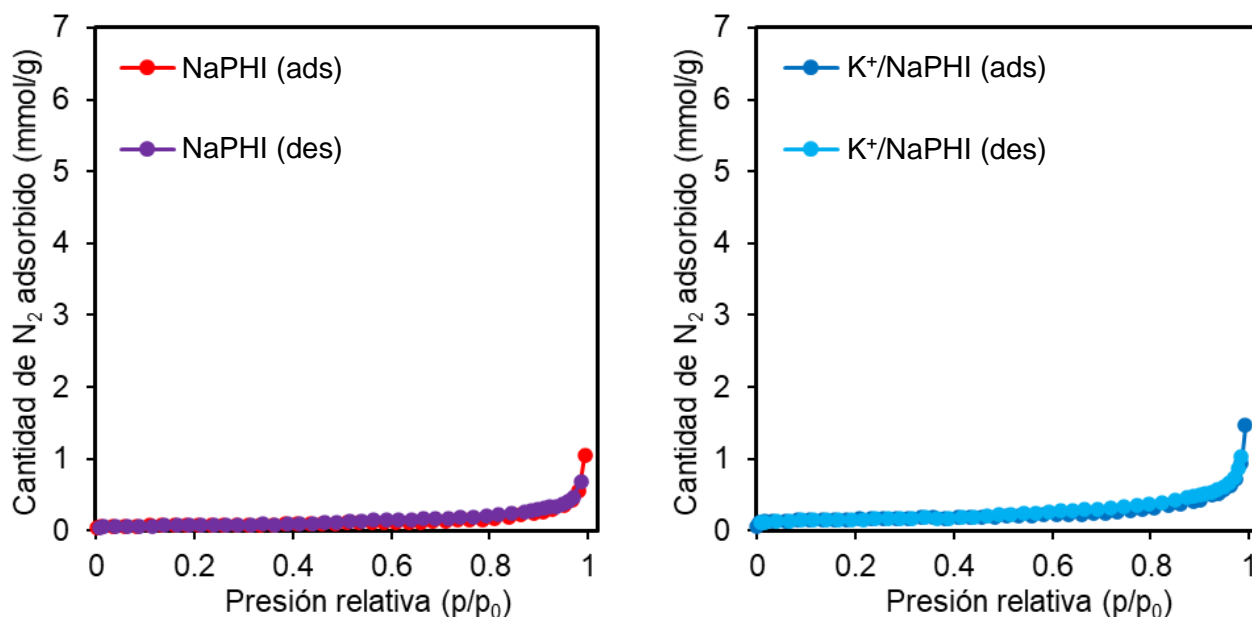


Fig. 28. Resultados de los experimentos de adsorción volumétrica de gas con N<sub>2</sub> a 77 K.

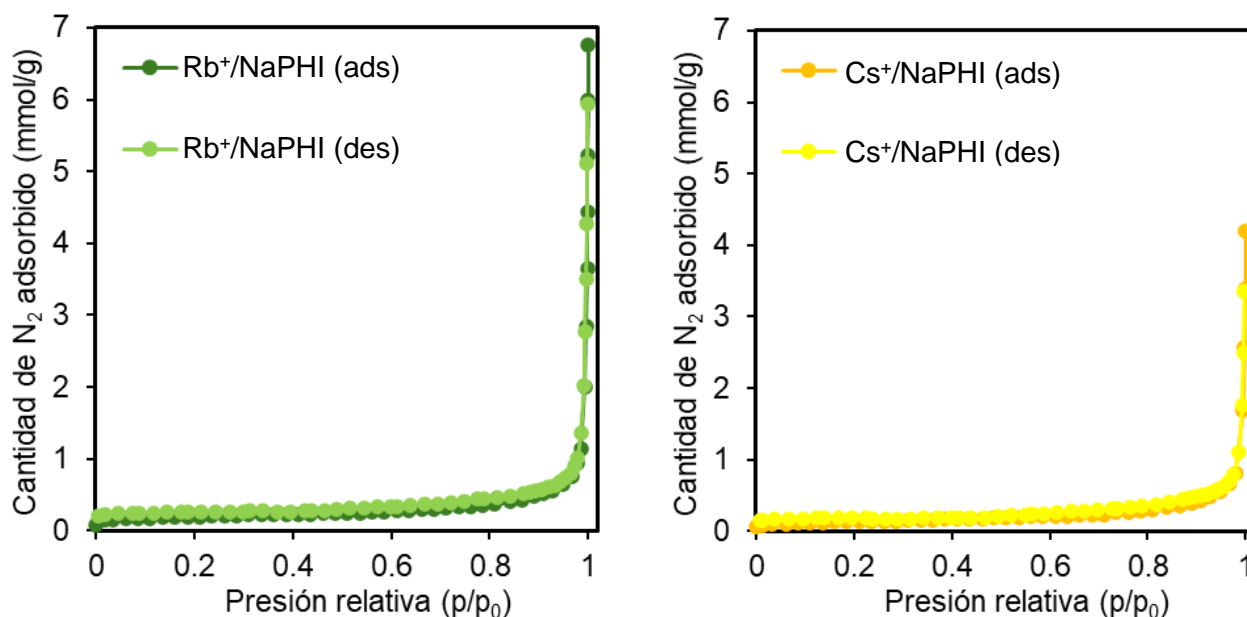


Fig. 28 (cont). Resultados de los experimentos de adsorción volumétrica de gas con  $N_2$  a 77 K.

Como cabría esperar, la adsorción de  $N_2$  a 77 K es muy baja debido a que los poros de los PHIs son muy estrechos, lo que dificulta el acceso del  $N_2$ , más aún a temperaturas tan bajas, haciendo que la cinética del proceso sea muy lenta. A partir de estos experimentos, se calcularon las áreas BET de las muestras, las cuales se recogen en la tabla XI. Como era de esperar, dado que el  $N_2$  apenas puede penetrar en los poros, la  $S_{BET}$  calculada es muy baja en comparación con zeolitas empleadas en adsorción de  $CO_2$ , cuyos valores rondan por  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , en concreto  $277 \text{ m}^2/\text{g}$  para la zeolita 13X y  $325 \text{ m}^2/\text{g}$  para la zeolita 5A (Su *et al.*, 2017). Dada la importancia de la  $S_{BET}$  para muchos autores, se han calculado dichos valores (ver tabla XI), pero por razones obvias no dan una idea verdadera ni de la superficie ni de la microporosidad de las muestras aquí estudiadas.

Para poder estudiar las muestras con propiedad, se realizaron estudios volumétricos de adsorción empleando  $CO_2$  a 273 K, los cuales tienen las siguientes ventajas:

- Menor tamaño del  $CO_2$  con respecto al  $N_2$ .
- Temperatura experimental más elevada, lo que reduce los problemas difusionales observados a 77 K.
- El  $CO_2$  no presenta la geometría en forma de “palo” del  $N_2$ , lo que facilita su acceso a los microporos

Los resultados de estos experimentos se muestran en la Fig. 29.

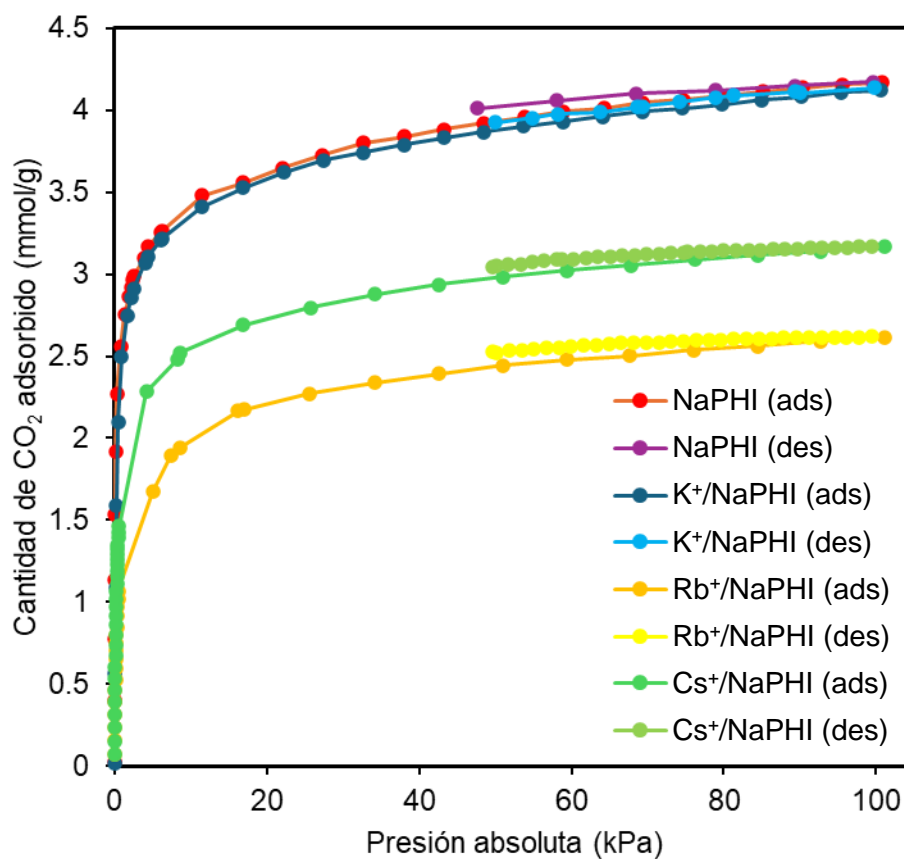


Fig. 29. Resultados de los experimentos de adsorción volumétrica de gas con CO<sub>2</sub> a 273 K.

Como se puede observar, a diferencia de lo que ocurre con el N<sub>2</sub>, la adsorción de CO<sub>2</sub> ocurre a presiones bajas, lo que es indicativo de la gran afinidad de las muestras por dicho gas. Como se comentará más adelante, los valores obtenidos son similares a los obtenidos mediante TG.

Por otro lado, se obtuvieron isoterma de adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> a 298 K, recogidas en la Fig. 30.

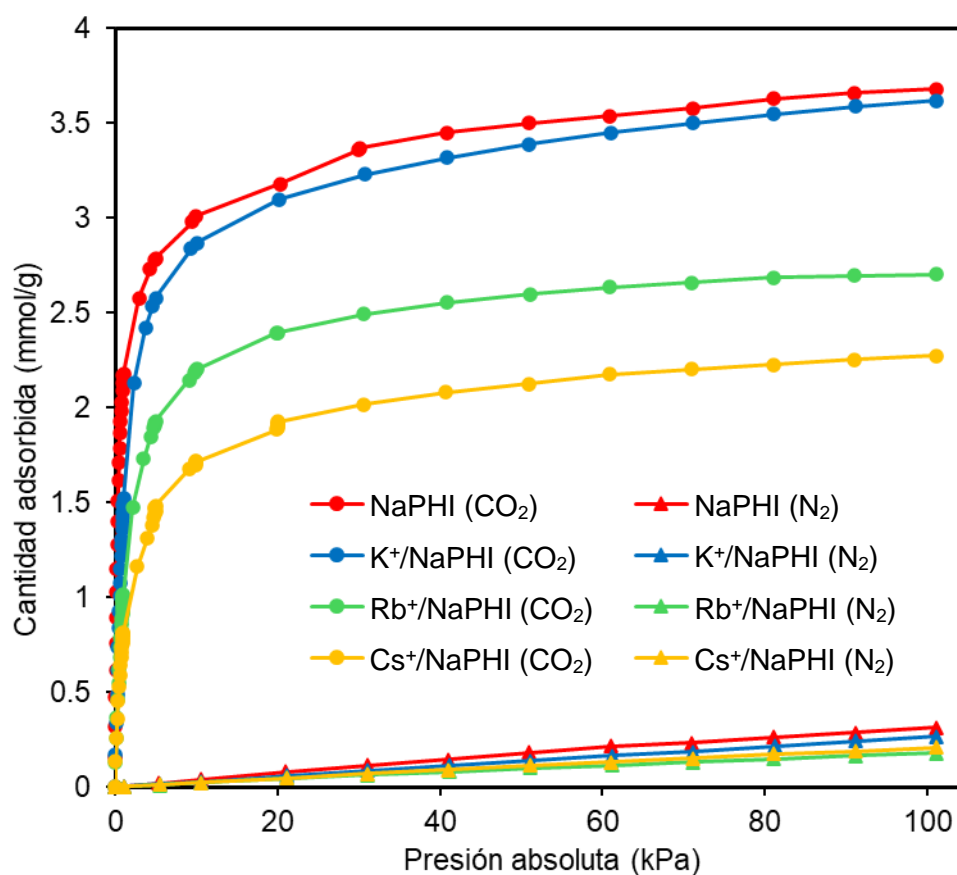


Fig. 30. Resultados de los experimentos de adsorción volumétrica de gas con CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> a 298 K.

Como era de esperar, las isothermas de CO<sub>2</sub> a 298 K y 273 K muestran una elevada afinidad del CO<sub>2</sub> para las muestras, incluso para presiones parciales de CO<sub>2</sub> bajas, lo cual es indicativo de la estructura microporosa de los materiales sintetizados. Dicha microporosidad es crucial para la captura de CO<sub>2</sub>, especialmente en corrientes gaseosas diluidas, donde el CO<sub>2</sub> se encuentra en concentraciones bajas (Oschatz y Antonietti, 2018). Además, las isothermas de N<sub>2</sub> a 298 K, aparte de alcanzar valores de adsorción muy bajos, son lineales, lo que es indicativo de una baja afinidad de las muestras por el N<sub>2</sub>.

En la tabla XI se recogen los valores de adsorción de las muestras, tanto en los experimentos volumétricos como gravimétricos, así como el área BET calculada con los experimentos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

Tabla XI. Adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> normalizada por masa de adsorbente desgasificado en mmol/g obtenida mediante experimentos en TG y volumétricos (a diferentes temperaturas).

| Muestra                | N <sub>2</sub> TG 303K | N <sub>2</sub> 298K | N <sub>2</sub> 77K | CO <sub>2</sub> TG 303K | CO <sub>2</sub> 298K | CO <sub>2</sub> 273K | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) |
|------------------------|------------------------|---------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------------|
| NaPHI                  | 1.82                   | 0.32                | 1.05               | 3.79                    | 3.68                 | 4.17                 | 6                                    |
| K <sup>+</sup> /NaPHI  | 0.95                   | 0.27                | 1.47               | 3.54                    | 3.62                 | 4.12                 | 13                                   |
| Rb <sup>+</sup> /NaPHI | 1.25                   | 0.18                | 6.76               | 2.89                    | 2.70                 | 3.17                 | 16                                   |
| Cs <sup>+</sup> /NaPHI | 1.26                   | 0.21                | 4.20               | 2.55                    | 2.28                 | 2.62                 | 11                                   |

En cuanto a la adsorción de N<sub>2</sub>, los datos obtenidos mediante experimentos volumétricos a 298 K son significativamente menores a los obtenidos mediante TG a 30°C (303K). Esto puede ser debido a problemas difusionales en el caso de los experimentos volumétricos, debido al mayor tamaño del N<sub>2</sub> respecto al CO<sub>2</sub> y a su geometría en forma de bastón, problemas difusionales que no ocurren con tanta intensidad en los experimentos de TG, que parten de temperaturas de pretratamiento elevadas (200°C).

Comparando los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> obtenidos en TG a 303 K (30°C) con los obtenidos manométricamente a 298 K, se puede concluir que ambos son significativamente similares, no sólo en valor numérico si no en la tendencia, siendo el NaPHI el que mayor capacidad de adsorción presenta, seguido por el K<sup>+</sup>/NaPHI. Los valores de adsorción volumétrica de CO<sub>2</sub> a 273 K son, como era de esperar, superiores a los de TG a 303 K pues la reducción de la temperatura favorece la adsorción del CO<sub>2</sub>.

Dado que tanto en los experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> en TG como volumétricos se obtienen resultados análogos y en ambos la muestra de NaPHI es la que mayor capacidad de adsorción presenta, se ha escogido como la mejor de las muestras en cuanto a propiedades de adsorción. Además, es la más sencilla de sintetizar, pues no requiere tratamiento de intercambio iónico. Por ello, en los apartados 4.7, 4.8 y 4.9 se continuará estudiando únicamente la muestra de NaPHI, comparando su capacidad de adsorción con la de otros adsorbentes de referencia y estudiando su estabilidad tras varios ciclos de adsorción-desorción.

#### 4.6. SEM Y EDX

En la Fig. 31. se recogen imágenes SEM de las muestras más relevantes sintetizadas.

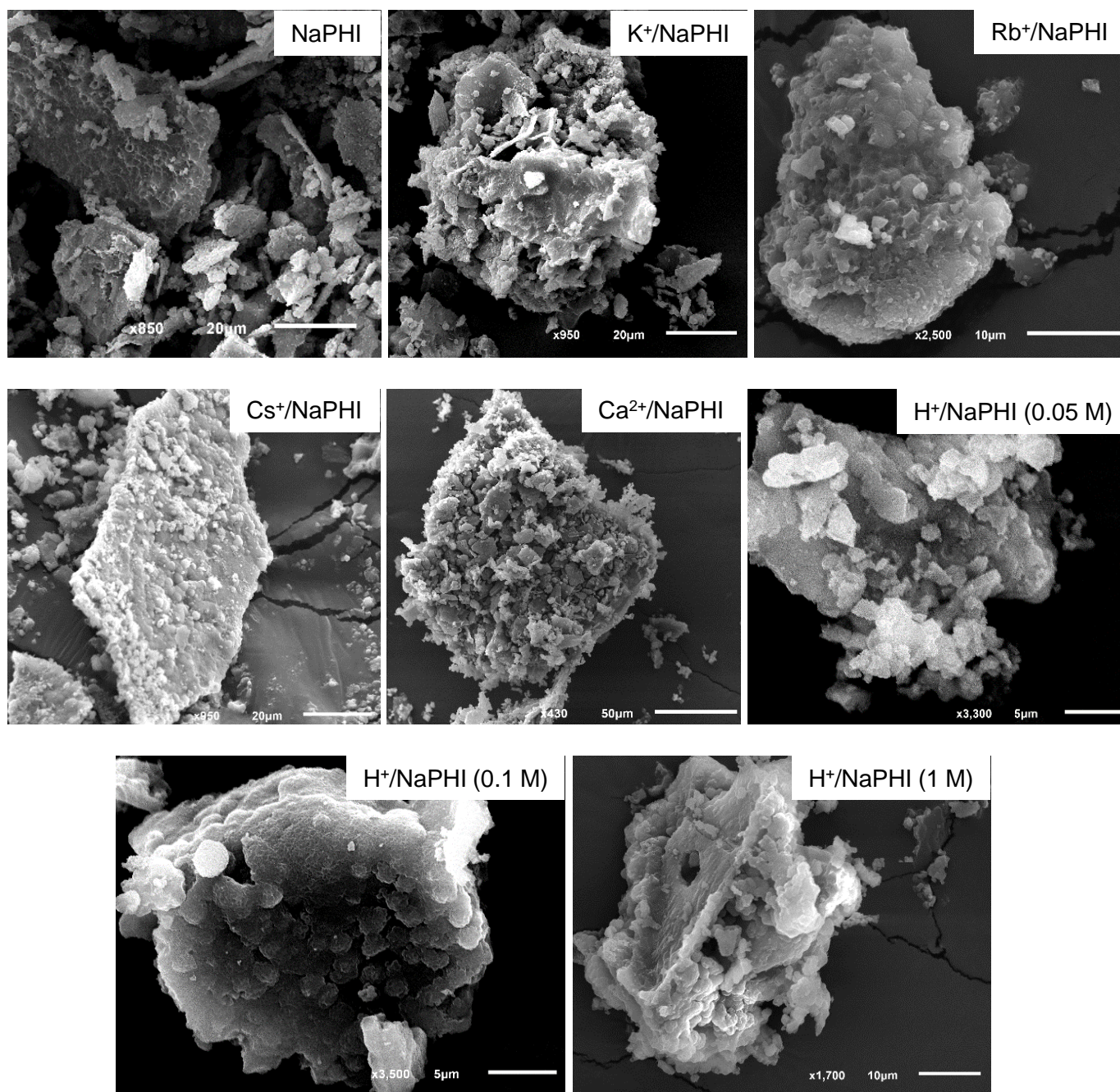


Fig. 31. Imágenes SEM de las muestras de NaPHI original y tras protonación e intercambio iónico.

Como se observa en las imágenes SEM recogidas en la Fig. 31 los materiales no muestran ninguna morfología definida, estando formados por agregados irregulares de partículas. La microscopía electrónica de transmisión o “Transmission Electron Microscopy” (TEM) podría arrojar más datos, pero las muestras no son estables bajo el haz de electrones empleado en dicha técnica. Por otro lado, se empleó EDX para obtener porcentajes de átomos en las muestras, resultados que se recogen en la tabla XII.



Tabla XII. Porcentajes atómicos aproximados obtenidos por EDX.

| Muestra                        | C    | N    | O   | Na   | Cl   | X*  |
|--------------------------------|------|------|-----|------|------|-----|
| NaPHI                          | 34.5 | 58   | 5   | 2.5  | 0.01 | n/a |
| K <sup>+</sup> /NaPHI          | 38   | 57   | 4   | 0.10 | n/a  | 1.8 |
| Rb <sup>+</sup> /NaPHI         | 37   | 56.5 | 4.5 | 0.09 | n/a  | 2.0 |
| Cs <sup>+</sup> /NaPHI         | 36.5 | 58   | 4   | 0.26 | n/a  | 1.2 |
| Ca <sup>2+</sup> /NaPHI        | 33.5 | 57.5 | 8   | 0.08 | n/a  | 1.0 |
| H <sup>+</sup> /NaPHI (0.05 M) | 38   | 57.5 | 4   | 0.20 | n/a  | n/a |
| H <sup>+</sup> /NaPHI (0.1 M)  | 38   | 57   | 5   | 0.10 | n/a  | n/a |
| H <sup>+</sup> /NaPHI (1 M)    | 38   | 57.5 | 4.5 | 0.03 | n/a  | n/a |

\*Cation introducido en el proceso de intercambio iónico.

Cabe destacar que los porcentajes obtenidos mediante EDX son únicamente orientativos, ya que la precisión de la técnica es baja (técnica semicuantitativa), además de ser una media entre los datos obtenidos en diferentes puntos de la muestra. Por ello, los porcentajes de C, N y O pueden variar de unas muestras a otras aunque la red de PHI de todas las muestras debería tener los mismos porcentajes de dichos elementos pues se sintetizaron a partir de la misma muestra de NaPHI. Por tanto, la utilidad de los resultados de EDX es corroborar los datos de ICP-MS, comprobando que el intercambio iónico y la protonación tuvieron lugar exitosamente, como se puede comprobar a la vista de las tablas IX y XII, en las que se obtienen resultados análogos. Además, se comprueba que la eliminación del exceso de sal empleando lavados con agua destilada y diálisis ha sido satisfactorio (concentración de Cl de 0.01%).

#### 4.7. COMPARACIÓN CON ZEOLITAS

Para estudiar el potencial del NaPHI como adsorbente de CO<sub>2</sub>, se ha de comparar con otro adsorbente empleado para el mismo fin. A tal efecto, se ha elegido la zeolita 13X, que es una de las zeolitas más estudiadas dada su elevada capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> (Pereira *et al.*, 2022), siendo considerada la zeolita de referencia para la adsorción de CO<sub>2</sub> y empleada en la industria (Moura *et al.*, 2016). Para comparar correctamente ambos adsorbentes (NaPHI y zeolita 13X) se han realizado experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> en TG empleando diferentes temperaturas de adsorción (30°C, 50°C, 100°C, 150°C y 200°C), cuyos resultados se muestran en la Fig. 32. Evaluar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de un adsorbente sólido a diferentes temperaturas es crucial para determinar su aplicación óptima. Esto se debe a que el rendimiento de los adsorbentes varía según las condiciones a las que es expuesto durante la captura de CO<sub>2</sub>, las cuales pueden variar a lo largo del proceso de adsorción.

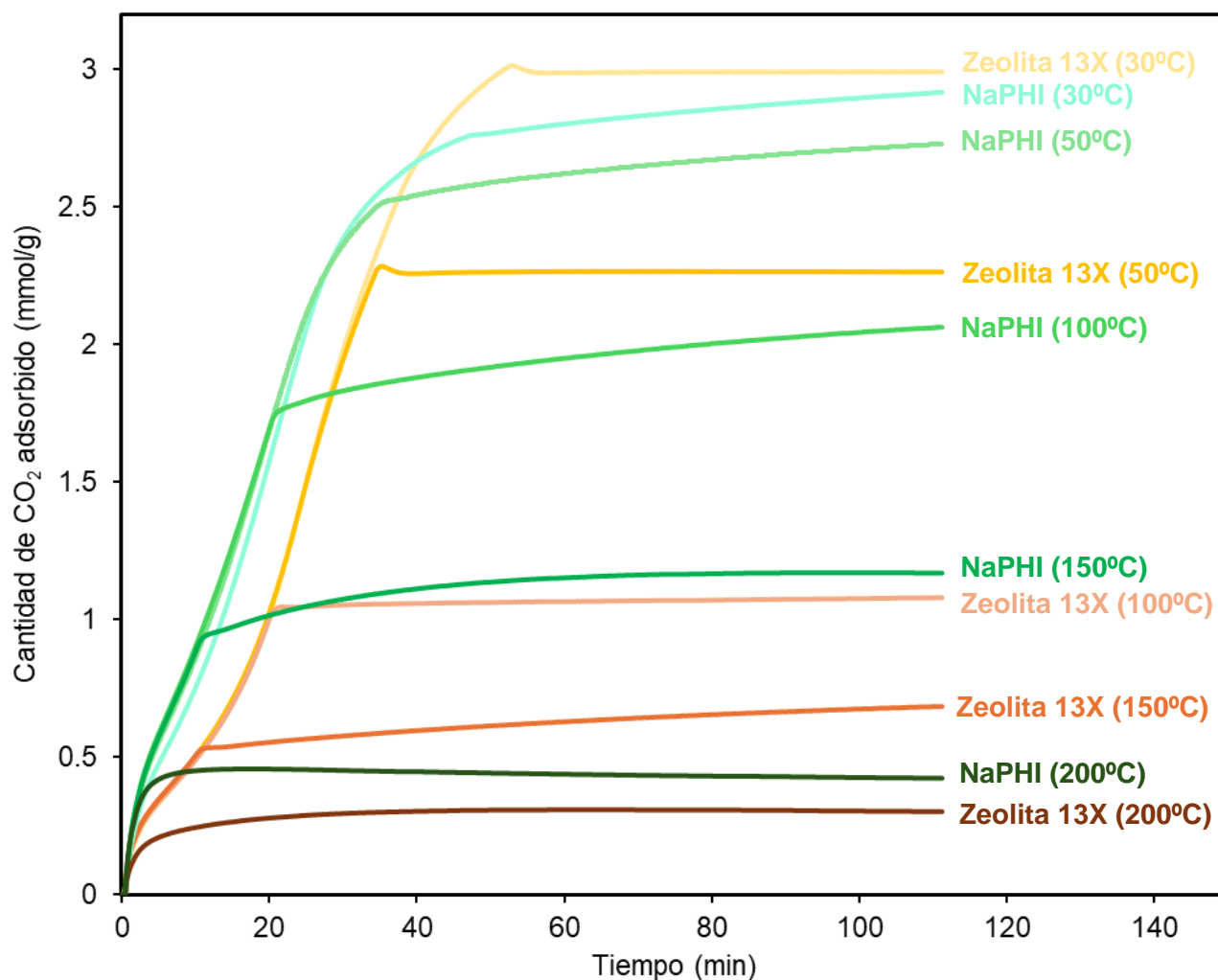


Fig. 32. Resultados de adsorción de CO<sub>2</sub> en TG para la zeolita 13X y el NaPHI a diferentes temperaturas de adsorción: 30°C, 50°C, 100°C, 150°C y 200°C (temperatura de pretratamiento de 200°C en todos los casos).

Como se puede observar, la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del NaPHI a la temperatura de adsorción más baja (30°C) es comparable a la de la zeolita 13X (2.92 mmol/g vs 2.99 mmol/g). Sin embargo, para el resto de temperaturas de adsorción, la capacidad de adsorción del NaPHI supera notablemente a la zeolita 13X (ver tabla XIII). En particular, destacan los resultados para temperaturas de adsorción de 100°C y 150°C, donde la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del NaPHI prácticamente duplica a la de la zeolita 13X. Dado que la temperatura de los gases de post-combustión fácilmente supera los 100°C, el empleo de NaPHI frente a la zeolita 13X supone una ventaja significativa.



Tabla XIII. Comparación de las capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> de NaPHI y zeolita 13X bajo diferentes temperaturas de adsorción.

| Temperatura de adsorción (°C) | Capacidad de adsorción de CO <sub>2</sub> (mmol/g) |             |                          |
|-------------------------------|--|-------------|--------------------------|
|                               | NaPHI  | Zeolita 13X | NaPHI vs zeolita 13X (%) |
| 30                            | 2.92   | 2.99        | -2.4*                    |
| 50                            | 2.73   | 2.26        | 20.8*                    |
| 100                           | 2.06   | 1.08        | 90.7*                    |
| 150                           | 1.17   | 0.68        | 72.1*                    |
| 200                           | 0.42   | 0.30        | 40.0*                    |

\* % De aumento de capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> del NaPHI frente a la zeolita 13X.

Por otro lado, cabe mencionar que la zeolita 13X tiene un tamaño de poro de en torno a 1 nm (Orsikowsky-Sanchez *et al.*, 2021), muy superior al del NaPHI, cuyo diámetro de poros aparentemente debe ser menor de 0.6 nm (6 Angstroms) dada la dificultad del N<sub>2</sub> para introducirse en ellos. Por ello, se ha realizado un experimento de adsorción de CO<sub>2</sub> en TG con una zeolita 5A (diámetro de poro de 5 Angstroms), con un tamaño de poros más similar al del NaPHI. Los resultados se recogen en la Fig. 33, donde se aprecia que la adsorción del NaPHI es superior a la zeolita 5A, reafirmando las excelentes propiedades del NaPHI como adsorbente de CO<sub>2</sub> frente a las zeolitas.

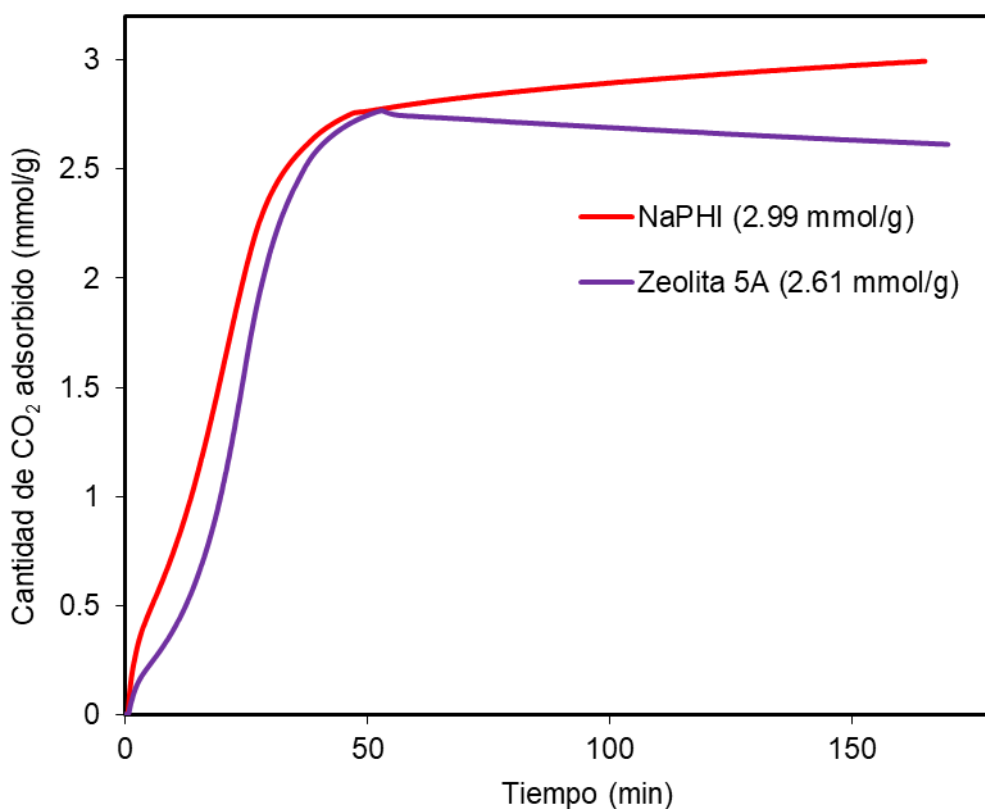


Fig. 33. Adsorción de CO<sub>2</sub> en TG a 30°C (pretratamiento a 200°C).

#### 4.8. MODELIZACIÓN DE LA SELECTIVIDAD DE LA ADSORCIÓN EN MEZCLAS MEDIANTE EL MODELO IAST

Hasta este punto, se ha demostrado que la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados es mucho mayor para el CO<sub>2</sub> que para el N<sub>2</sub>, lo cual es crucial para su uso en aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub> de corrientes gaseosas. Sin embargo, los datos de adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> se han obtenido empleando corrientes puras de dichos gases, y no una mezcla de ambos. Por tanto, no se puede afirmar que la selectividad de los adsorbentes estudiados sea mayor para el CO<sub>2</sub> que para el N<sub>2</sub> pues puede que, por ejemplo, cuando se expongan a una corriente mezcla de ambos gases, el nitrógeno se adsorba primero impidiendo la adsorción de CO<sub>2</sub>.

Medir la adsorción de gases mixtos experimentalmente requiere equipos muy especializados y de elevado coste. Sin embargo, es posible determinar selectividades de separación de cada componente en mezclas gaseosas a partir de las isothermas de adsorción de los componentes puros (mostradas en apartados anteriores). Para ello, Myers y Prausnitz desarrollaron la llamada Teoría de la Solución de Adsorción Ideal o “Ideal Adsorption Solution Theory” (IAST). La base de esta teoría es análoga a la ley de Raoult para el equilibrio líquido-vapor, asumiendo que la concentración de cada componente en la fase gaseosa es proporcional a su concentración en la fase adsorbida (Simon *et al.*, 2016). La validez de IAST ha sido estudiada comparando sus resultados con los de simulaciones empleando el método de Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) para MOFs, obteniendo diferencias generalmente inferiores al 10% (Dautzenberg *et al.*, 2022). Debido a esto y a su sencillez, el IAST se emplea frecuentemente en el cálculo de selectividades de adsorción de zeolitas, adsorbentes que, como ya se ha comentado, comparten muchas similitudes con los PHIs (Wang *et al.*, 2024). Por ello, se va a emplear un software informático llamado GraphIAST, el cual permite introducir las isothermas de los componentes puros y ajustarlas a uno de los modelos de isothermas de adsorción existentes, devolviendo datos de selectividad IAST, que se define como:

$$Selectividad_{IAST} = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \quad [2]$$

Siendo  $q$  la fracción molar del componente 1 o 2 en fase adsorbida y  $p$  la fracción molar del componente 1 o 2 en la fase gas.

El modelo empleado para ajustar las isothermas de CO<sub>2</sub> ha sido el Langmuir de doble sitio o “Dual-Site Langmuir” (DSL) por ser el que mejor ajusta los datos experimentales (ver Fig. 34 y 35). En el modelo de Langmuir simple, se asume que una única capa de moléculas se adsorbe sobre la superficie del adsorbente (una única molécula por cada posición o sitio de adsorción), siendo todas las posiciones de adsorción equivalentes y no

existiendo interacción entre moléculas adsorbidas. El modelo DSL se diferencia en que se tienen en cuenta dos tipos diferentes de sitios de adsorción, uno con mayor afinidad por el adsorbato que el otro. La ecuación del modelo DSL es la siguiente:

$$q = \frac{q_{m1} \cdot K_1 \cdot p}{1 + K_1 \cdot p} + \frac{q_{m2} \cdot K_2 \cdot p}{1 + K_2 \cdot p} \quad [3]$$

Donde  $q$  es la cantidad de adsorbato adsorbida,  $q_{m1}$  y  $q_{m2}$  son las capacidades máximas de adsorción en los sitios tipo 1 y tipo 2,  $p$  es la presión del gas y  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de Langmuir para los sitios tipo 1 y 2, las cuales están relacionadas con la afinidad del adsorbato con la superficie del adsorbente. Los valores de  $q_m$  y  $K$  se recogen en la tabla XIV.

En el caso de la adsorción de  $N_2$ , el modelo que más se ajusta a los datos experimentales es el de Henry dado que las isothermas de adsorción obtenidas son lineales. La ecuación del modelo de Henry es la de una línea recta que pasa por el origen:

$$q = K_H \cdot p \quad [4]$$

Siendo  $K_H$  la constante de Henry, que es mayor cuanto mayor es la afinidad adsorbente-adsorbato. Los valores de  $K_H$  se recogen en la tabla XV.

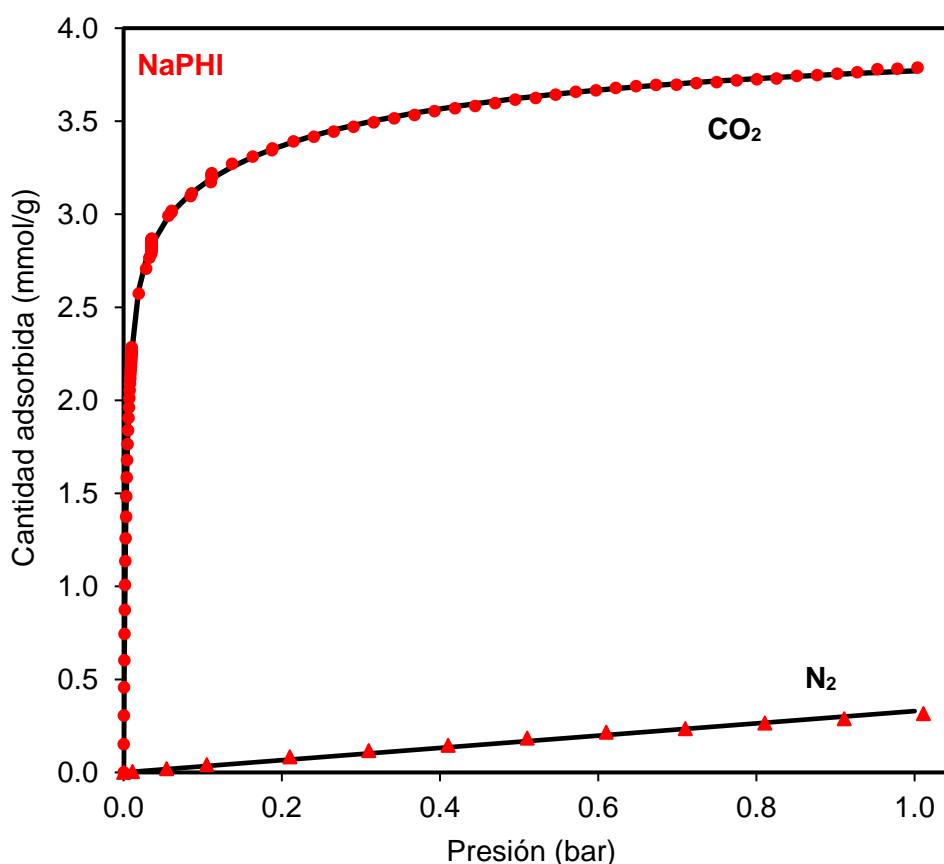


Fig. 34. Isothermas de adsorción de  $CO_2$  y  $N_2$  para la muestra de NaPHI + modelos (líneas negras).

Como se aprecia en las Fig. 34, tanto el modelo de DSL como el de Henry ajustan los datos experimentales de las isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ , respectivamente, con precisión para la muestra de NaPHI. Lo mismo ocurre para el resto de las muestras intercambiadas estudiadas ( $\text{K}^+/\text{NaPHI}$ ,  $\text{Rb}^+/\text{NaPHI}$  y  $\text{Cs}^+/\text{NaPHI}$ ), como se observa en la Fig. 35. Los parámetros de los modelos y las bondades de ajuste ( $R^2$ ) para cada caso están recogidas en las tablas XIV y XV.

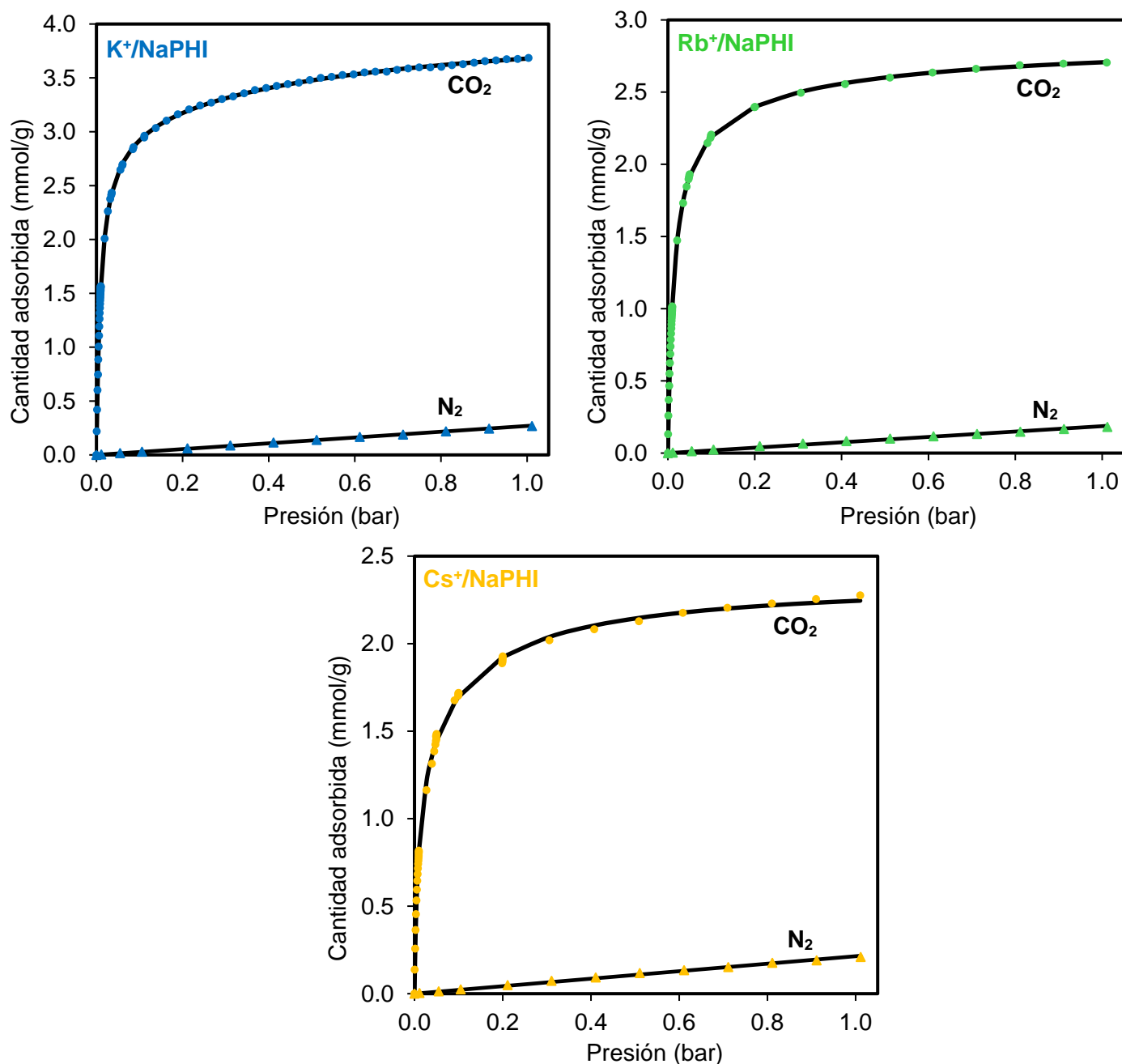


Fig. 35. Isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  para las muestras intercambiadas ( $\text{K}^+/\text{NaPHI}$ ,  $\text{Rb}^+/\text{NaPHI}$  y  $\text{Cs}^+/\text{NaPHI}$ ) + modelos (líneas negras).

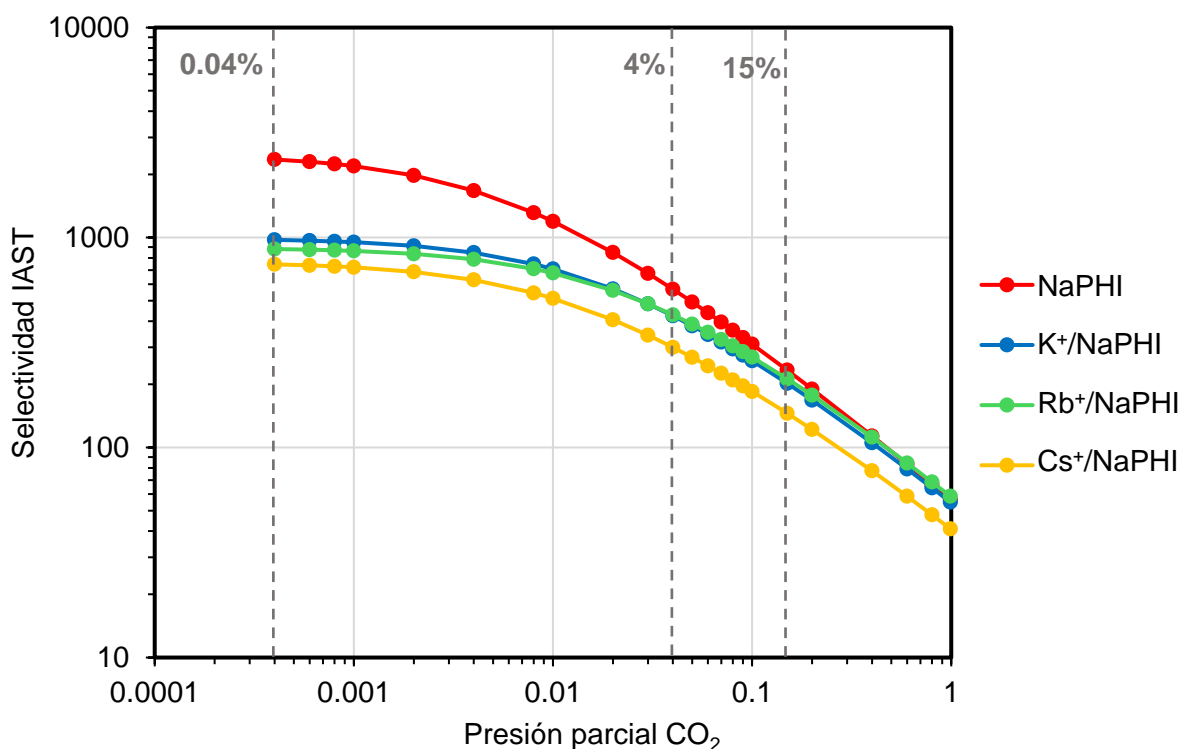
Tabla XIV. Constantes del modelo DSL para la adsorción de CO<sub>2</sub>.

| Parámetro                           | Muestra     |                       |                        |                        |
|-------------------------------------|-------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
|                                     | NaPHI       | K <sup>+</sup> /NaPHI | Rb <sup>+</sup> /NaPHI | Cs <sup>+</sup> /NaPHI |
| K <sub>1</sub> (bar <sup>-1</sup> ) | 3.89 ± 0.23 | 1.85 ± 0.24           | 3.13 ± 1.11            | 8.49 ± 1.16            |
| K <sub>2</sub> (bar <sup>-1</sup> ) | 289.6 ± 3.3 | 97.77 ± 1.41          | 72.91 ± 2.01           | 128.3 ± 10.0           |
| q <sub>M1</sub> (mmol/g)            | 1.01 ± 0.01 | 1.02 ± 0.03           | 0.506 ± 0.030          | 1.07 ± 0.06            |
| q <sub>M2</sub> (mmol/g)            | 2.98 ± 0.01 | 3.05 ± 0.02           | 2.36 ± 0.05            | 1.30 ± 0.07            |
| R <sup>2</sup>                      | 0.9996      | 0.9997                | 0.9995                 | 0.9989                 |

Tabla XV. Constantes del modelo de Henry para la adsorción de N<sub>2</sub>.

| Parámetro                   | Muestra       |                       |                        |                        |
|-----------------------------|---------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
|                             | NaPHI         | K <sup>+</sup> /NaPHI | Rb <sup>+</sup> /NaPHI | Cs <sup>+</sup> /NaPHI |
| K <sub>H</sub> (mmol/g·bar) | 0.330 ± 0.006 | 0.269 ± 0.001         | 0.186 ± 0.003          | 0.214 ± 0.002          |
| R <sup>2</sup>              | 0.9962        | 0.9996                | 0.9974                 | 0.9986                 |

Una vez introducidos los datos experimentales de isothermas con gases puros en GraphIAST y ajustados a los modelos mencionados, el programa devuelve los valores de selectividad y de adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (en mmol/g) a diferentes concentraciones de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (desde presiones parciales de CO<sub>2</sub> próximas a 0 hasta 1). Dichos resultados se recogen en las Fig. 36 y 37.

Fig. 36. Selectividad vs presión parcial de CO<sub>2</sub> para el NaPHI y muestras intercambiadas.

Como se observa en la Fig. 36, la selectividad es mucho mayor para el NaPHI que para las muestras intercambiadas, especialmente para presiones parciales bajas de  $\text{CO}_2$ , es decir, para concentraciones de  $\text{CO}_2$  bajas. En concreto, para concentraciones de  $\text{CO}_2$  de 0.04% (concentración típica de  $\text{CO}_2$  en aire), la selectividad del NaPHI es en torno a 2400, unas 2.4 veces mayor a la siguiente muestra más selectiva, el  $\text{K}^+/\text{NaPHI}$ , con una selectividad de 970. A concentraciones de  $\text{CO}_2$  mayores del 15%, la selectividad de todas las muestras es relativamente similar, excepto para el  $\text{Cs}^+/\text{NaPHI}$ .

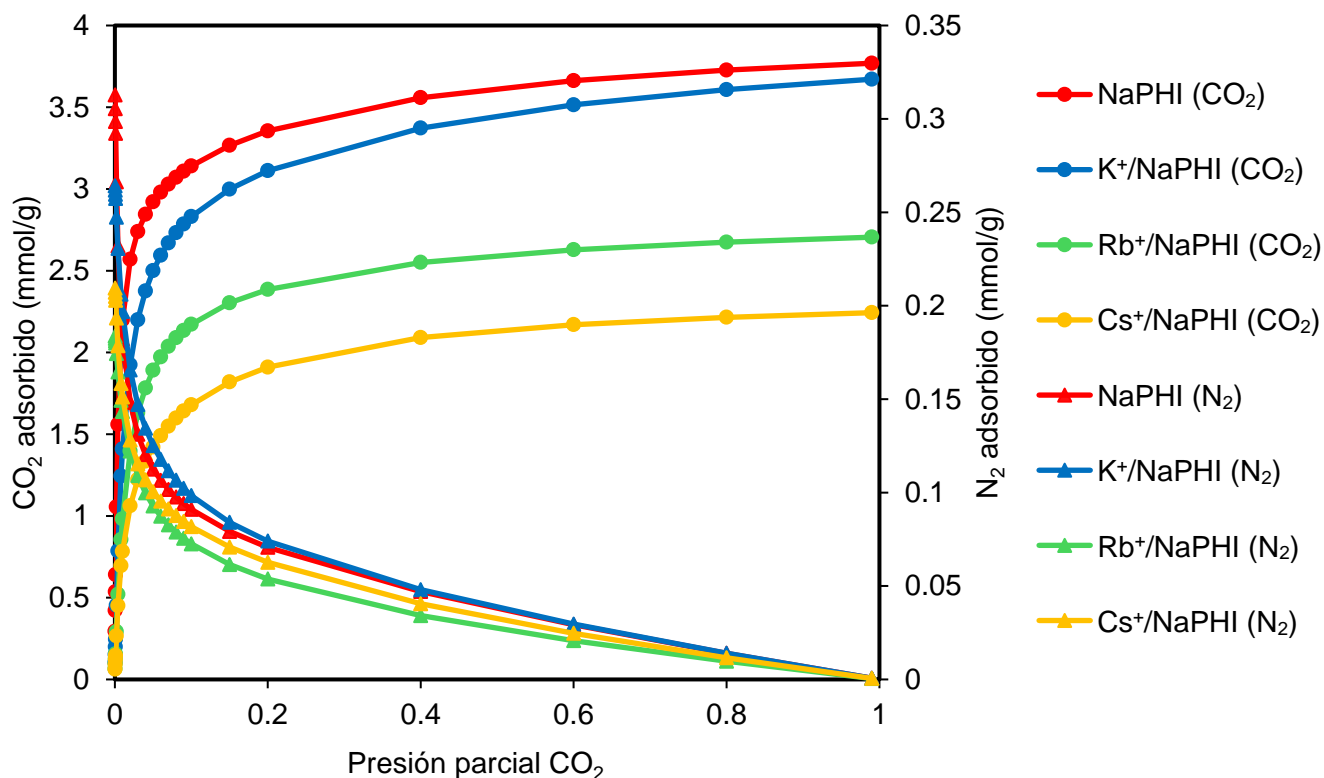


Fig. 37. Adsorción mixta de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  para diferentes presiones parciales de  $\text{CO}_2$  para el NaPHI y muestras intercambiadas.

Como se aprecia en la Fig. 37, la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbido es mucho mayor que la de  $\text{N}_2$  a partir de concentraciones de  $\text{CO}_2$  en la mezcla gaseosa relativamente bajas. Partiendo de los datos de dicha figura, se puede obtener la pureza del  $\text{CO}_2$  adsorbido a diferentes presiones parciales (concentraciones) de  $\text{CO}_2$  en la mezcla gaseosa, simplemente dividiendo la cantidad de  $\text{CO}_2$  de cada valor de presión de la Fig. 37. por la suma de las cantidades de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  para ese mismo punto, obteniendo las Fig. 38 y 39.

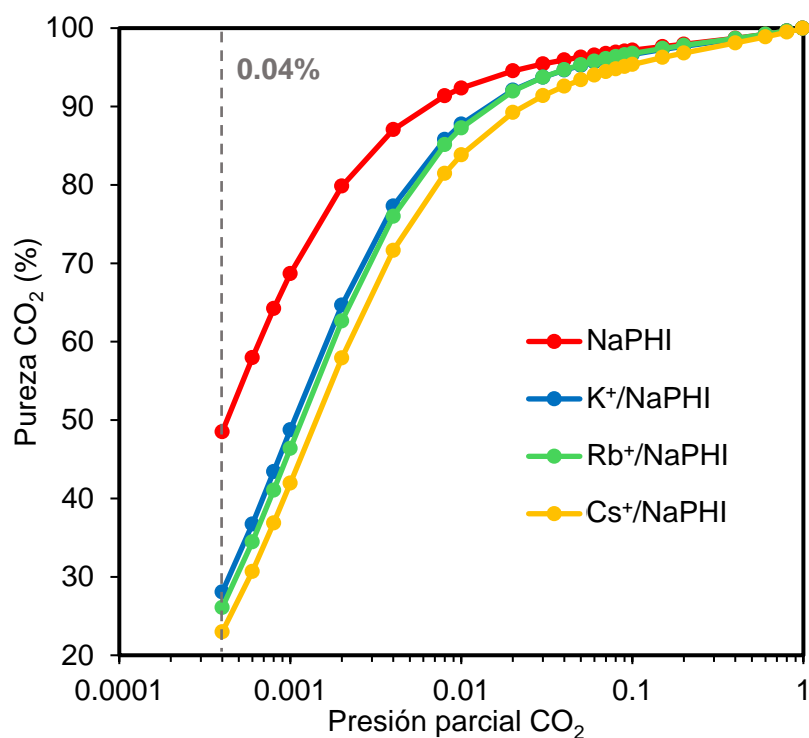


Fig. 38. Pureza del CO<sub>2</sub> adsorbido frente a la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gas.

Observando la Fig. 38, se puede concluir que el NaPHI consigue obtener un CO<sub>2</sub> adsorbido mucho más puro que el resto de muestras, especialmente para presiones parciales de CO<sub>2</sub> bajas. Atendiendo a los resultados, es posible obtener CO<sub>2</sub> con una pureza cercana al 50% a partir de aire atmosférico, a falta de obtener datos de selectividad para el oxígeno.

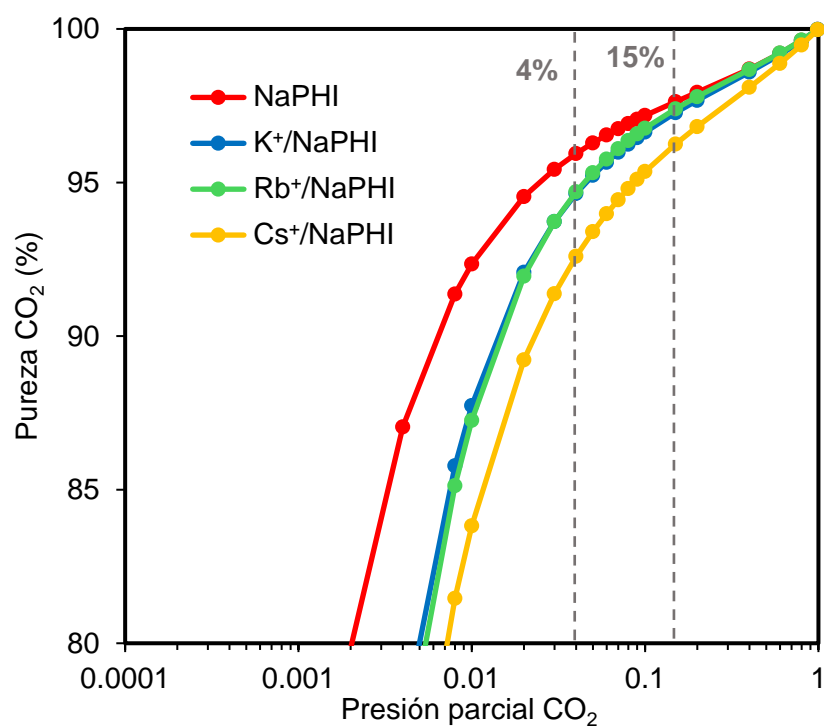


Fig. 39. Pureza del CO<sub>2</sub> adsorbido frente a la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gas (detalle de la zona de altas purzas).

En la Fig. 39 se observa que para corrientes gaseosas ricas en  $\text{CO}_2$ , con concentraciones entre el 4% y el 15%, valores típicos para corrientes de post-combustión, el  $\text{CO}_2$  capturado tendrá una pureza de entre el 95.9% y el 97.6%. Teniendo en cuenta que la concentración típica de  $\text{CO}_2$  en corrientes de post-combustión en plantas de generación de energía es de entre el 7.4% y el 7.7% para gases de combustión de carbón y de entre el 12.5% y 12.8% para gases de combustión de gas natural (Song *et al.*, 2003), la concentración del  $\text{CO}_2$  adsorbido sería superior al 96%.

#### 4.9. CICLOS ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Una de las propiedades cruciales de un adsorbente es su facultad de mantener una capacidad adsorción estable. Dado que los adsorbentes trabajan en ciclos de adsorción y desorción, la capacidad de adsorción debe decaer lo menor posible de un ciclo al siguiente, de manera que la vida útil del adsorbente se prolongue al máximo. Por este motivo, se han realizado ciclos de adsorción-desorción de  $\text{CO}_2$  en TG para la muestra de NaPHI y las zeolitas 13X y 5A. En estos experimentos, la muestra se somete a una desorción inicial a  $200^\circ\text{C}$  en presencia de  $\text{N}_2$  y posteriormente se introduce  $\text{CO}_2$  y se disminuye la temperatura hasta los  $30^\circ\text{C}$ , permaneciendo en dichas condiciones 10 minutos (etapa de adsorción). En los siguientes ciclos la temperatura de desorción (de nuevo con  $\text{N}_2$ ) es de  $100^\circ\text{C}$ . En la Fig. 40. se recogen los resultados de los citados experimentos.

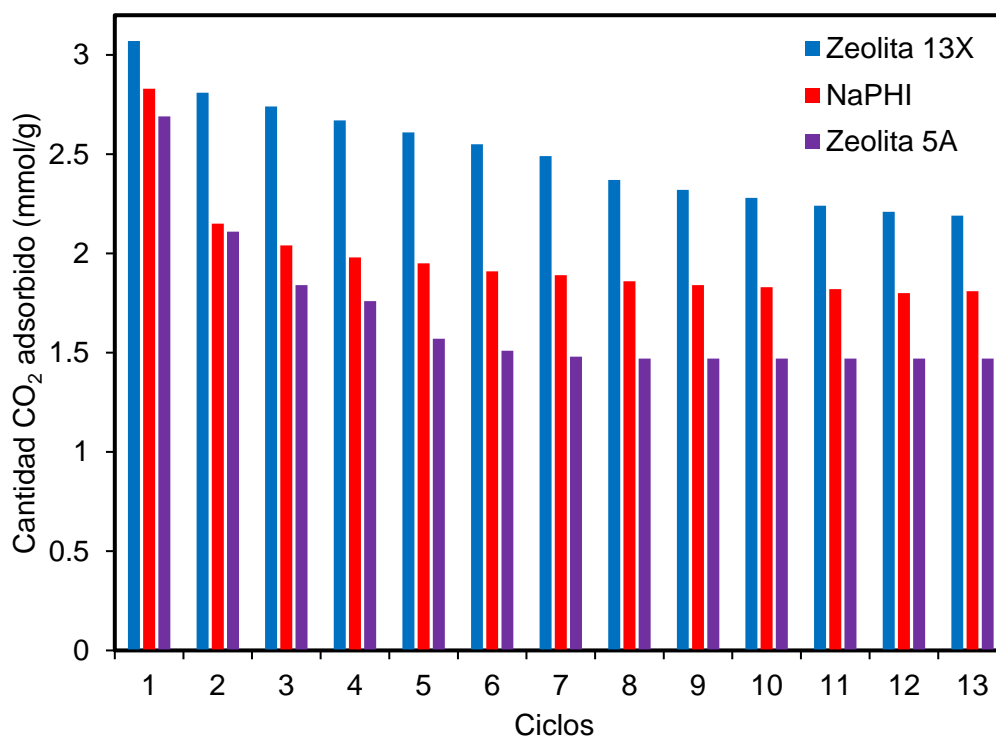


Fig. 40. Resultados de los experimentos de los ciclos de adsorción-desorción de  $\text{CO}_2$  de las muestras de NaPHI y zeolitas 13X y 5A con temperatura de desorción de  $100^\circ\text{C}$  y de adsorción de  $30^\circ\text{C}$  (primera desorción a  $200^\circ\text{C}$ ).



Como se observa en la Fig. 40, el NaPHI muestra buenos resultados, con una capacidad prácticamente constante tras los primeros ciclos de aproximadamente 1.85 mmol/g. La zeolita 5A, sin embargo, ve mermada su capacidad de adsorción de manera más notable y no se estabiliza hasta el sexto ciclo, con una capacidad de adsorción de 1.45 mmol/g, menor que la del NaPHI. La zeolita 13X presenta una capacidad de adsorción mayor que la del NaPHI, pero ésta disminuye en cada ciclo, lo cual es un gran inconveniente para un adsorbente. Cabe destacar que la caída de la capacidad de adsorción del primer al segundo ciclo en todas las muestras se debe a la disminución de la temperatura de desorción de 200°C a 100°C.

Por otro lado, como se ha comentado anteriormente, la temperatura a la que se realiza la adsorción afecta mucho a la capacidad de adsorción. Para estudiar estos efectos, se ha realizado otro estudio análogo al anterior (esta vez sólo para el NaPHI y la zeolita 13X), pero empleando una temperatura de adsorción de 100°C. Dichos resultados se recogen en la Fig. 41.

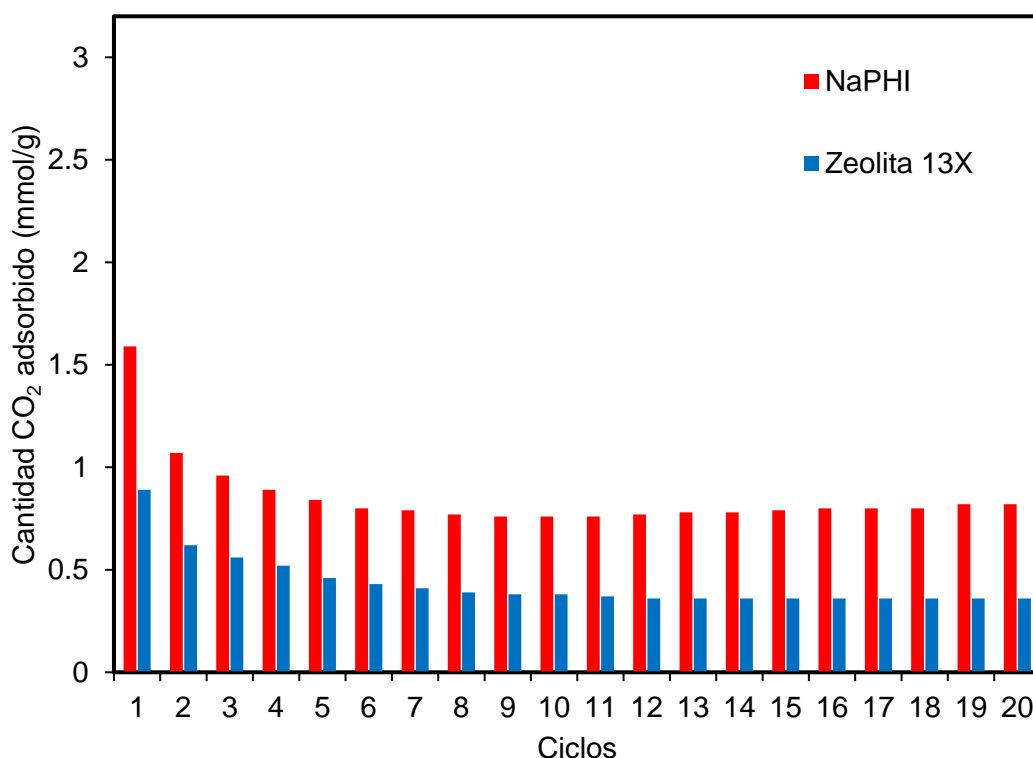


Fig. 41. Resultados de los experimentos de los ciclos de adsorción-desorción de CO<sub>2</sub> de las muestras de NaPHI y zeolita 13X con temperatura de desorción de 100°C y de adsorción de 100°C (primera desorción a 200°C).

Como era de esperar, en los ciclos realizados con una temperatura de adsorción de 100°C (Fig. 41), se observa una reducción significativa en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> tanto para el NaPHI como para la zeolita 13X, en comparación con los ciclos realizados a 30°C (Fig. 40). Sin embargo, en estas condiciones, el NaPHI presenta una capacidad de adsorción aproximadamente constante a partir del séptimo ciclo de 0.82 mmol/g, notablemente mayor que en el caso de la zeolita 13X (0.36 mmol/g). Estos resultados demuestran que a pesar de que la zeolita 13X presenta capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> superiores a temperatura ambiente (30°C), el NaPHI presenta una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> muy superior a temperaturas de adsorción más altas, que se asemejan más a las condiciones reales de un proceso de captura de CO<sub>2</sub> de, por ejemplo, corrientes de post-combustión, con temperaturas elevadas.

## **5. CONCLUSIONES**

---

A continuación, se recogen las principales conclusiones obtenidas durante el desarrollo de este trabajo:

- Una mayor cristalinidad de PHIs frente a PCNs amorfos contribuye en una gran mejora de su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Por tanto, se concluye que la mera presencia de grupos amino no garantiza la adsorción, siendo cruciales la cristalinidad y la presencia de poros compatibles para el alojamiento de CO<sub>2</sub>.
- El catión de la sal usada para la síntesis de PHI juega un papel decisivo en la formación de la estructura cristalina y en el apilamiento de las láminas de polyheptazinas. Asimismo, el KPHI, preparado en el medio de KCl, a pesar de tener un apilamiento más ordenado que el NaPHI (preparado en el medio de NaCl), no tiene una superposición adecuada de las láminas de PHI, lo que no permite la formación de canales donde el CO<sub>2</sub> se pueda alojar, presentando capacidades de adsorción un orden de magnitud menores que el NaPHI.
- Las condiciones de síntesis se han optimizado para obtener un buen rendimiento, elevadas capacidades de adsorción, tiempos de síntesis reducidos y reproducibilidad de la síntesis.
- La temperatura óptima de la etapa de pretratamiento de los adsorbentes (la cual permite la eliminación de agua y gases adsorbidos del material) es 200°C, por presentar los materiales pretratados a esta temperatura mayores capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub>. Temperaturas por debajo de 200°C son menos adecuadas debido a que la desgasificación del material no es completa y temperaturas de 300°C o superiores, parecen afectar a la estructura del PHI de modo irreversible, reduciendo su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.
- En el proceso de intercambio iónico, la estructura del material se conserva, pero su cristalinidad disminuye más cuanto mayor es el tamaño del catión introducido. La capacidad de adsorción de las muestras intercambiadas es menor que la del NaPHI de partida debido a la reducción de la cristalinidad, además de por el aumento de la masa del material al introducir cationes más pesados que el Na<sup>+</sup>. Normalizando la capacidad de adsorción por peso del polímero excluyendo la masa de los cationes de la red de PHI, la muestra de Rb<sup>+</sup>/NaPHI presenta una capacidad de adsorción ligeramente superior al NaPHI de partida (4.24 mmol/g vs 4.09 mmol/g). Sin embargo, este ligero aumento de la capacidad de adsorción no justifica el empleo del proceso de intercambio iónico con Rb, dado su coste.
- En el proceso de protonación, la intensidad de los picos de difracción (-110) y (-210), correspondientes al ordenamiento intracapa y a la conformación eclipsada respectivamente, únicamente aumenta cuando el intercambio es completo (muestra

---

intercambiada con HCl 1 M) debido a la casi completa eliminación del Na<sup>+</sup>, cuya mayor densidad electrónica perturba el ordenamiento en mayor medida que los H<sup>+</sup>. Sin embargo, a pesar de la eliminación de impedimentos estéricos, la capacidad de adsorción disminuye en las muestras protonadas con respecto al NaPHI de partida. La razón de este suceso es el papel que tiene la polarización de la molécula de CO<sub>2</sub> por los cationes de los metales alcalinos en el proceso de adsorción.

- Los resultados de adsorción mediante experimentos volumétricos y de TG arrojan resultados similares, posicionando al NaPHI prístino como la mejor muestra tanto por su capacidad de adsorción como por su facilidad de síntesis.
- La capacidad de adsorción del NaPHI es superior a la zeolita 13X para temperaturas de adsorción superiores a 30°C, llegando a ser prácticamente el doble para temperaturas de adsorción de 100°C y 150°C (2.06 vs 1.08 y 1.17 vs 0.68 mmol/g). Dado que las temperaturas de los gases de post-combustión son típicamente mayores de 80°C, el empleo de NaPHI en vez de este tipo de zeolitas tiene ventajas claras. La capacidad de adsorción a 30°C del NaPHI también se comparó con la zeolita 5A, siendo de nuevo mayor para el NaPHI.
- La modelización de la adsorción en mezclas gaseosas de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> empleando el modelo de IAST demostró que el material con mayor selectividad al CO<sub>2</sub> es el NaPHI prístino. Atendiendo a dichos resultados, es posible obtener CO<sub>2</sub> con una pureza en torno al 50% a partir de aire atmosférico. Para corrientes gaseosas ricas en CO<sub>2</sub>, con concentraciones entre el 4% y el 15% (valores típicos para corrientes de post-combustión), el CO<sub>2</sub> capturado tendría una pureza de entre el 96% y el 98%.
- En los ciclos de adsorción-desorción, la zeolita 13X supera al NaPHI en cuanto a capacidad de adsorción a 30°C, si bien el NaPHI presenta mayor estabilidad en su capacidad de adsorción tras los sucesivos ciclos. En los ciclos de adsorción a 100°C, el NaPHI supera ampliamente a la zeolita 13X, tanto en capacidad de adsorción como en estabilidad a lo largo de los ciclos.

Como conclusión general, ha quedado demostrado que el NaPHI es un material muy atractivo para la captura de CO<sub>2</sub> por su elevada capacidad de adsorción, selectividad, facilidad de síntesis y fácil regeneración. Sin embargo, para su uso a nivel industrial es necesario seguir optimizando sus propiedades y profundizar en el entendimiento de su estructura y cómo esta afecta al proceso de adsorción. Además, la selectividad frente a otros gases presentes en las corrientes gaseosas a tratar, a parte del N<sub>2</sub>, como O<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, óxidos de nitrógeno, etc. debe ser estudiada.

## **6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALGARA-SILLER, G., SEVERIN, N., CHONG, S.Y., BJÖRKMAN, T., PALGRAVE, R.G., LAYBOURN, A., ANTONIETTI, M., KHIMYAK, Y.Z., KRASHENINNIKOV, A. V., RABE, J.P., KAISER, U., COOPER, A.I., THOMAS, A. y BOJDYS, M.J., 2014. *Triazine-based graphitic carbon nitride: A two-dimensional semiconductor*. *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53 (7450-7455). DOI: 10.1002/anie.201402191.

ALI ABD, A., ROSLEE OTHMAN, M. y KIM, J., 2021. *A review on application of activated carbons for carbon dioxide capture: present performance, preparation, and surface modification for further improvement*. *Environmental Science and Pollution Research*, vol 28 (43329-43364). DOI: 10.1007/s11356-021-15121-9.

ANDRADE, R., 2024. Caption Metal-organic framework (MOF) structure, molecular model. SciencePhotoLibrary, disponible en:  
<https://www.sciencephoto.com/media/1120028/view/metal-organic-framework-structure-molecular-model>.

BAE, T.H., HUDSON, M.R., MASON, J.A., QUEEN, W.L., DUTTON, J.J., SUMIDA, K., MICKLASH, K.J., KAYE, S.S., BROWN, C.M. y LONG, J.R., 2013. *Evaluation of cation-exchanged zeolite adsorbents for post-combustion carbon dioxide capture*. *Energy and Environmental Science*, vol. 6 (128-138). DOI: 10.1039/c2ee23337a.

BOER, D.G., LANGERAK, J. y PESCARMONA, P.P., 2023. *Zeolites as Selective Adsorbents for CO<sub>2</sub> Separation*. *ACS Applied Chemical Adsorbents*, vol. 6 (2634–2656). DOI: 10.1021/acsaem.2c03605.

BURROW, J.N., CIUFO, R.A., SMITH, L.A., WANG, Y., CALABRO, D.C., HENKELMAN, G. y MULLINS, C.B., 2022. *Calcium Poly(Heptazine Imide): A Covalent Heptazine Framework for Selective CO<sub>2</sub> Adsorption*. *ACS Nano*, vol. 16 (5393-5403). DOI: 10.1021/acsnano.1c08912.

CHEN, Z., SAVATEEV, A., PRONKIN, S., PAPAETHIMIOU, V., WOLFF, C., WILLINGER, M.G., WILLINGER, E., NEHER, D., ANTONIETTI, M. and DONTSOVA, D., 2017. *“The Easier the Better” Preparation of Efficient Photocatalysts—Metastable Poly(heptazine imide) Salts*. *Advanced Materials*, vol. 29 (1700555). DOI: 10.1002/adma.201700555. DAUTZENBERG, E., VAN HURNE, S., SMULDERS, M.M.J. y DE SMET, L.C.P.M., 2022. *GraphIAST: A graphical user interface software for Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) calculations*. *Computer Physics Communications*, vol. 200 (364-380). DOI: 10.1016/j.cpc.2022.108494.

DENG, Q., LI, H., HU, W. y HOU, W., 2023. *Stability and Crystallinity of Sodium Poly(Heptazine Imide) in Photocatalysis*. *Angewandte Chemie - International Edition*. DOI: 10.1002/anie.202314213.

- DERBE, T., TEMESGEN, S. y BITEW, M., 2021. *A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites*. Hindawi Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2021. DOI: 10.1155/2021/6637898.
- DÖBLINGER, M., LOTSCH, B. V., WACK, J., THUN, J., SENKER, J. y SCHNICK, W., 2009. *Structure elucidation of polyheptazine imide by electron diffraction - A templated 2D carbon nitride network*. Chemical Communications, (1541-1543). DOI: 10.1039/b820032g.
- FURUKAWA, H., CORDOVA, K.E., O'KEEFFE, M. y YAGHI, O.M., 2013. *The chemistry and applications of metal-organic frameworks*. American Association for the Advancement of Science, vol. 341 (974). DOI: 10.1126/science.1230444.
- HACK, J., MAEDA, N. y MEIER, D.M., 2022. *Review on CO<sub>2</sub> Capture Using Amine-Functionalized Materials*. ACS Omega, vol. 7 (39520-39530). DOI: 10.1021/acsomega.2c03385.
- HAMDY, L.B., GOEL, C., RUDD, J.A., BARRON, A.R. y ANDREOLI, E., 2021. *The application of amine-based materials for carbon capture and utilisation: an overarching view*. Royal Society of Chemistry, vol. 2 (5843-5880). DOI: 10.1039/d1ma00360g.
- KESSLER, F.K., ZHENG, Y., SCHWARZ, D., MERSCHJANN, C., SCHNICK, W., WANG, X. y BOJDYS, M.J., 2017. *Functional carbon nitride materials-design strategies for electrochemical devices*. Nature Reviews Materials, vol. 2 (17030). DOI: 10.1038/natrevmats.2017.30.
- LIU, Q., MACE, A., BACSIK, Z., SUN, J., LAAKSONEN, A. y HEDIN, N., 2010. *NaKA sorbents with high CO<sub>2</sub>-over-N<sub>2</sub> selectivity and high capacity to adsorb CO<sub>2</sub>*. Chemical Communications, vol. 46 (4502-4504). DOI 10.1039/c000900h.
- MAJCHRZAK, A. y NOWAK, W., 2017. *Separation characteristics as a selection criteria of CO<sub>2</sub> adsorbents*. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, vol. 17 (69-79). DOI: 10.1016/j.jcou.2016.11.007.
- MOURA, P.A.S., BEZERRA, D.P., VILARRASA-GARCIA, E., BASTOS-NETO, M. y AZEVEDO, D.C.S., 2016. *Adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in cation-exchanged zeolites 13X*. Adsorption. DOI: 10.1007/s10450-015-9738-9.
- ORSIKOWSKY-SANCHEZ, A., FRANKE, C., SACHSE, A., FERRAGE, E., PETIT, S., BRUNET, J., PLANTIER, F. y MIQUEU, C., 2021. *Gas porosimetry by gas adsorption as an efficient tool for the assessment of the shaping effect in commercial zeolites*. Nanomaterials, vol. 11 (1205). DOI: 10.3390/nano11051205.



OSCHATZ, M. y ANTONIETTI, M., 2018. *A search for selectivity to enable CO<sub>2</sub> capture with porous adsorbents*. Royal Society of Chemistry-Energy and Environmental Science, vol. 11 (57-70). DOI: 10.1039/c7ee02110k.

PELICANO, C.M. y ANTONIETTI, M., 2024. *Metal Poly(heptazine imides) as Multifunctional Photocatalysts for Solar Fuel Production*. Angewandte Chemie International Edition, vol. 63. DOI: 10.1002/anie.202406290.

PEREIRA, A., FERREIRA, A.F.P., RODRIGUES, A., RIBEIRO, A.M. y REGUFE, M.J., 2022. *Evaluation of the potential of a 3D-printed hybrid zeolite 13X/activated carbon material for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation using electric swing adsorption*. Chemical Engineering Journal, vol. 450, (138197). DOI 10.1016/j.cej.2022.138197.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W., LLEWELLYN, P. y MAURIN, G., 2014. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, 2<sup>a</sup> ed.

SAVATEEV, A., DONTSOVA, D., KURPIL, B. y ANTONIETTI, M., 2017 (a). *Highly crystalline poly(heptazine imides) by mechanochemical synthesis for photooxidation of various organic substrates using an intriguing electron acceptor – Elemental sulfur*. Journal of Catalysis, vol. 350, (203-211). DOI: 10.1016/j.jcat.2017.02.029.

SAVATEEV, A., PRONKIN, S., WILLINGER, M.G., ANTONIETTI, M. y DONTSOVA, D., 2017 (b). *Towards Organic Zeolites and Inclusion Catalysts: Heptazine Imide Salts Can Exchange Metal Cations in the Solid State*. Chemistry - An Asian Journal, vol. 12, (1517-1522). DOI: 10.1002/asia.201700209.

SCHLOMBERG, H., KRÖGER, J., SAVASCI, G., TERBAN, M.W., BETTE, S., MOUDRAKOVSKI, I., DUPPEL, V., PODJASKI, F., SIEGEL, R., SENKER, J., DINNEBIER, R.E., OCHSENFELD, C. y LOTSCH, B. V., 2019. *Structural Insights into Poly(Heptazine Imides): A Light-Storing Carbon Nitride Material for Dark Photocatalysis*. Chemistry of Materials, vol. 31 (7478-7486). DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02199.

SHANG, J., LI, G., SINGH, R., GU, Q., NAIRN, K.M., BASTOW, T.J., MEDHEKAR, N., DOHERTY, C.M., HILL, A.J., LIU, J.Z. y WEBLEY, P.A., 2012. *Discriminative separation of gases by a «molecular trapdoor» mechanism in chabazite zeolites*. Journal of the American Chemical Society, vol. 134 (19246-19253). DOI: 10.1021/ja309274y.

SHANG, J., LI, G., SINGH, R., XIAO, P., LIU, J.Z. y WEBLEY, P.A., 2013. *Determination of composition range for «molecular trapdoor» effect in chabazite zeolite*. Journal of Physical Chemistry, vol. 117 (12841-12847). DOI: 10.1021/jp4015146.

SIMON, C.M., SMIT, B. y HARANCZYK, M., 2016. *PyIAST: Ideal adsorbed solution theory (IAST) Python package*. Computer Physics Communications, vol. 200 (364-380). DOI: 10.1016/j.cpc.2015.11.016.

SONG, C., ANDRESEN, J., XU, X., WINCEK, R., ANDRESEN, J.M., MILLER, B.G. y SCARONI, A.W., 2003. *Separation of CO<sub>2</sub> from Power Plant Flue Gas Using a Novel CO<sub>2</sub> «Molecular Basket» Adsorbent*. Fuel Chemistry Division Preprints, vol. 48 (162-163). Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/266416211>.

SU, W., ZHANG, A., SUN, Y., RAN, M. y WANG, X., 2017. *Adsorption properties of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> on 11 Adsorbents*. Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 62 (417-421). DOI: 10.1021/acs.jced.6b00749.

TEIXEIRA, I.F., TARAKINA, N. V., SILVA, I.F., LÓPEZ-SALAS, N., SAVATEEV, A. y ANTONIETTI, M., 2022. *Overcoming Electron Transfer Efficiency Bottlenecks for Hydrogen Production in Highly Crystalline Carbon Nitride-Based Materials*. Advanced Sustainable Systems, vol. 6 (2100429). DOI: 10.1002/adsu.202100429.

WANG, W., LI, W., WANG, Z., LIU, B., WANG, B., DUAN, J. y ZHOU, R., 2024. *Directly synthesized high-silica CHA zeolite for efficient CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 12, (113036). DOI: 10.1016/j.jece.2024.113036.

WANG, X., MAEDA, K., THOMAS, A., TAKANABE, K., XIN, G., CARLSSON, J.M., DOMEN, K. y ANTONIETTI, M., 2009. *A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light*. Nature Materials, vol. 8 (76-80). DOI: 10.1038/nmat2317.

Deducción de ley de Bragg por diferencia de camino óptico ([www.xtal.iqrf.es](http://www.xtal.iqrf.es)), consultado en noviembre de 2024, disponible en: [https://www.researchgate.net/figure/Figura-36-Deduccion-de-ley-de-Bragg-por-diferencia-de-camino-optico\\_fig21\\_329871315](https://www.researchgate.net/figure/Figura-36-Deduccion-de-ley-de-Bragg-por-diferencia-de-camino-optico_fig21_329871315)

## **APÉNDICES**

## A. LISTA DE SÍMBOLOS

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| CAC                             | Captura y almacenamiento de carbono   |
| CCU                             | Captura y utilización de carbono  |
| CNs                             | Nitruros de carbono   |
| DRX                             | Difracción de rayos X   |
| DSL                             | Modelo Langmuir de doble sitio  |
| EDX                             | Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía                          |
| g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Nitruro de carbono grafitico  |
| H <sup>+</sup> /NaPHI           | Poli(heptazin imida) de sodio protonada                                     |
| HERs                            | Reacciones de evolución de hidrógeno  |
| IAST                            | Ideal Adsorption Solution Theory  |
| ICP-MS                          | Espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente                  |
| K <sub>H</sub>                  | Constante de Henry  |
| K <sub>i</sub>                  | Constante de Langmuir para el sitio tipo i                                  |
| KPHI                            | Poli(heptazin imida) de potasio   |
| M <sup>+</sup> /NaPHI           | Poli(heptazin imida) de sodio intercambiado con un catión M (K, Cs, Rb, Ca) |
| MEA                             | Mono etanolamina  |
| MOFs                            | Metal-organic frameworks  |
| MWCO                            | Molecular Weight Cut-Off  |
| NaPHI                           | Poli(heptazin imida) de sodio   |
| p                               | Presión   |
| p <sub>0</sub>                  | Presión de saturación   |
| PCNs                            | Nitruros de carbono poliméricos   |
| PHIs                            | Poli(heptazin imidas)   |
| p <sub>i</sub>                  | Fracción molar del componente i en la fase gas                              |
| q                               | Cantidad total de adsorbato adsorbida                                       |
| q <sub>i</sub>                  | Fracción molar del componente i en la fase adsorbida                        |
| q <sub>mi</sub>                 | Capacidad máxima de adsorción en los sitios de adsorción tipo i             |
| S <sub>BET</sub>                | Superficie específica BET   |
| SBU                             | Unidades de construcción secundarias  |
| SEM                             | Microscopía electrónica de barrido  |
| ssNMR                           | Resonancia magnética nuclear de estado sólido                               |
| TEM                             | Microscopía electrónica de transmisión                                      |
| TG                              | Termogravimetría  |
| TGCN                            | Nitruro de carbono grafitico basado en triazina                             |

|           |   |
|-----------|---|
| XPS       | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X |
| $\theta$  | Ángulo de incidencia del rayo X           |
| $\lambda$ | Longitud de onda                          |
| 8MR       | Anillos de 8 miembros en zeolitas         |