

# FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL

## Revisión Sistemática: Aplicaciones Ambientales de las Estructuras Orgánicas Covalentes (EOC)

## TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO AMBIENTAL

## AUTORES:

Cjuno Nuñoncca Danna Xiomar (ORCID 0000-0001-8173-090X) Quispe Morales Leydy Fiorela (ORCID 0000-0002-3906-1009)

## ASESOR:

Dr. Espinoza Farfán, Eduardo Ronald (ORCID: 0000-0003-4418-7009)

## LÍNEA DE INVESTIGACIÓN:

Tratamiento y Gestión de los Residuos

LIMA – PERÚ 2021

#### Dedicatoria

Nuestro Trabajo está dedicado a nuestro Creador; Abuelos que nos guiaron desde el cielo día a día, a nuestros Padres: Claudio Cjuno y María Nuñoncca; Pedro Quispe y Raquel Morales por su apoyo incondicional y a nuestros hijos Evans y Valery por su paciencia brindada.

#### Agradecimiento

Al asesor de nuestra tesis Dr. Eduardo Ronald Espinoza Farfan por la persona con gran sabiduría que ha tratado de ayudarnos y demostrarnos sus conocimientos para llegar a donde estamos.

El proceso no fue fácil, pero debido al deseo de transmitir nuestros conocimientos y el compromiso que nos controlaba, logramos metas importantes, como la culminación exitosa del desarrollo de nuestra tesis y y obtener una afable titulación profesional.

## Índice de contenidos

| Cara              | i   |      |
|-------------------|---|------|
| Dedi              | ii  |      |
| Agra              | decimiento                                      | iii  |
| Índic             | e de Contenidos                                 | iv   |
| Índice de Tablas  |   |      |
| Índice de Figuras |   | vi   |
| Resu              | umen  | viii |
| Abst              | ract  | ix   |
|                   |   |      |
| I.                | INTRODUCCIÓN                                    | 1    |
| II.               | MARCO TEÓRICO                                   | 5    |
| III.              | MÉTODO  | 20   |
| 3.1.              | Tipo y diseño de investigación                  | 20   |
| 3.2.              | Población, muestra y muestreo                   | 21   |
| 3.3.              | Técnicas e instrumentos de recolección de datos | 21   |
| 3.4.              | Procedimientos                                  | 22   |
| 3.5.              | Método de análisis de datos                     | 22   |
| 3.6.              | Aspectos éticos                                 | 23   |
| IV.               | RESULTADOS Y DISCUSIÓN                          | 25   |
| 4.1.              | Adsorbentes                                     | 25   |
| 4.2.              | Membranas de filtración                         | 43   |
| 4.3.              | Catalizadores                                   | 50   |
| V.                | CONCLUSIONES                                    | 55   |
| VI.               | RECOMENDACIONES                                 | 58   |
| VII.              | REFERENCIAS                                     | 59   |

## Índice de tablas

| Tabla № 1: | Matriz apriorística - Revisión Sistemática: Aplicaciones  |    |  |  |
|------------|---|----|--|--|
|            | ambientales de las Estructuras orgánicas covalentes (EOC) | 9  |  |  |
| Tabla № 2: | Adsorción de los EOC hacia iones de metales pesados       |    |  |  |
|            | y radionucleidos  | 30 |  |  |
| Tabla № 3: | Comportamiento de adsorción de los EOC hacia              |    |  |  |
|            | diferentes contaminantes orgánicos tóxicos                | 38 |  |  |

## Índice de figuras

| Figura Nº 1:         | Los artículos publicados sobre el tema fueron los                     |    |  |  |
|----------------------|---|----|--|--|
|                      | siguientes de los marcos orgánicos covalentes" de                     |    |  |  |
|                      | (2005 a 2019). Extraído de Web of Sience                              | 3  |  |  |
| Figura № 2:          | (a) Diagramas topológicos de EOC 2D; (b) montaje de EOC               |    |  |  |
|                      | hexagonales 2D (p. ej., TPB-DMTP-COF); enlaces de EOC (c);            |    |  |  |
|                      | y (d) representaciones esquemáticas de EOC 3D (izquierda)             |    |  |  |
|                      | y EOC 2D (derecha)  | 10 |  |  |
| Figura № 3:          | Métodos de diseño funcional para EOC                                  | 17 |  |  |
| Figura № 4:          | Varios EOC funcionales para la eliminación de adsorción               |    |  |  |
|                      | de mercurio   | 23 |  |  |
| Figura № 5:          | Fotografía de (a) TpPa-2-foam y su estructura 3D; (b)                 |    |  |  |
|                      | fotografía de EOC-VF@foam inmerso en agua;                            |    |  |  |
|                      | Configuraciones de adsorción de (c) CH <sub>3</sub> I en EOC-103      |    |  |  |
|                      | y (d) I <sub>2</sub> en 3D-Py-EOC,(C: gris; H: blanco; N: azul;       |    |  |  |
|                      | Si: amarillo, l <sub>2</sub> : esferas violetas);(e) la estructura de |    |  |  |
|                      | EOCs recién diseñados (3D-Py-EOC-TANM)                                | 34 |  |  |
| Figura № 6:          | (a) Ilustración gráfica de l <sub>2</sub> en los EOCs canalizados 1D; |    |  |  |
|                      | (b) capacidades de adsorción de yodo de los EOCs                      |    |  |  |
|                      | canalizados 1D (barras rojas) vs. otros adsorbentes                   |    |  |  |
|                      | diferentes (barras azules); (c) Ilustración gráfica de la             |    |  |  |
|                      | formación de [OH]x%-H2P-EOCs y [HO2C]100%-H2P-EOCs                    | 41 |  |  |
| Figura Nº 1 <i>:</i> | (a) llustración gráfica de $I_2$ en los EOCs canalizados 1D; (b)      |    |  |  |
|                      | capacidades de adsorción de yodo de los EOCs canalizados              |    |  |  |
|                      | 1D (barras rojas) vs. otros adsorbentes diferentes (barras            |    |  |  |
|                      | azules); (c) llustración gráfica de la formación de                   |    |  |  |
|                      | [OH]x%-H2P-EOCs y [HO2C]100%-H2P-EOCs.                                | 43 |  |  |
| Figura № 2:          | Representaciones esquemáticas de la separación selectiva              |    |  |  |
|                      | a través de la estructura de poros ordenada de (a) película           |    |  |  |
|                      | delgada M-TpBD y (b) Tp-Bpy; ilustración del proceso                  |    |  |  |
|                      | de cristalización interfacial utilizado para sintetizar la            |    |  |  |
|                      | película delgada (c) Tp-Bpy (la capa inferior incolora es             |    |  |  |

el aldehído en solución de diclorometano, la capa azul contiene solo agua como solución espaciadora, y la capa superior amarilla es la solución acuosa de Bpy amine-PTSA) y (d) TAPB-PDA EOC.

Figura № 3: Ilustraciones gráficas de (a) el comportamiento de transporte de moléculas líquidas a través de la membrana TpTGCI@CNFs-5/PAN; y (b) mecanismo de tamizado molecular a través de membranas GO/ EOC-1; el mecanismo fotocatalítico de (c) producción de H<sub>2</sub> (d) reducción de CO<sub>2</sub> en ácido fórmico.

48

47

#### Resumen

Las estructuras orgánicas covalentes (EOC) son un tipo de cristales recientemente desarrollados conocidos por su estabilidad química, estructura porosa ordenada y esqueleto sintonizable, así como luminiscencia en algunos casos. En virtud de sus ventajas, los EOC estables desempeñan diversas funciones en el campo de las aplicaciones ambientales, como adsorber, separar, detectar y degradar catalíticamente contaminantes. Esta revisión se centró principalmente en el desarrollo de vanguardia de EOC en aplicaciones ambientales, como adsorción, separación por membranas y detección de diversos contaminantes ambientales, incluidos metales pesados y radionucleidos (Hg<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, I<sub>2</sub>, Nd<sup>3+</sup> y TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>), contaminantes orgánicos tóxicos (colorantes orgánicos, productos farmacéuticos, retardadores de llama organofosforados, sustancias alquilo perfluoradas y polifluoradas y productos químicos disruptores endocrinos), así como la degradación / conversión catalítica y la captura de CO<sub>2</sub>. Se concluye que el estudio sobre los EOC se encuentra todavía en su fase inicial, pero su gran potencial en la remediación ambiental se ha observado gradualmente, los últimos años han sido testigos del informe de los primeros EOC, el desarrollo de EOC estables y luminiscentes, y la maduración gradual de sus métodos sintéticos y funcionales, estos logros allanan sus caminos a aplicaciones versátiles, especialmente la remediación ambiental. Se propusieron observaciones finales y direcciones de investigación futuras.

**Palabras clave:** Estructuras orgánicas covalentes, Membrana adsorbente, Remediación ambiental, Sensor.

#### Abstract

Covalent organic frameworks (COF) are a type of newly developed crystals known for their chemical stability, orderly porous structure, and tunable skeleton, as well as luminescence in some cases. By virtue of their advantages, stable COFs perform various functions in the field of environmental applications, such as adsorbing, separating, detecting and catalytically degrading pollutants. This review focused mainly on the state-of-the-art development of stable COFs in environmental applications, such as adsorption, membrane separation and detection of various environmental pollutants, including heavy metals and radionuclides (Hg<sup>2+</sup>,  $UO_2^{2+}$ ,  $I_2$ , Nd<sup>3+</sup> and TcO<sub>4</sub>), toxic organic pollutants (organic dyes, pharmaceuticals, organophosphate flame retardants, perfluorinated and polyfluorinated alkyl and endocrine disrupting chemicals), as well as degradation/catalytic conversion and CO<sub>2</sub> capture. It is concluded that the EOC study is still in its initial phase, but its great potential in environmental remediation has been gradually observed, recent years have witnessed the report of the first EOC, the development of stable and luminescent EOC, and the gradual maturation of its synthetic and functional methods, these achievements pave the way for versatile applications, especially environmental remediation. Concluding observations and future directions for research were proposed.

**Keywords:** Covalent organic frameworks, Adsorbent membrane, Sensor, Environmental remediation.

#### I. INTRODUCCIÓN

Las estructuras orgánicas covalentes (EOC) son materiales cristalinos de estructuras porosas ordenadas formadas por polimerización reversible termodinámicamente controlada de elementos ligeros a través de enlaces covalentes (Huang, Wang y Jiang 2016; Feng, Ding y Jiang 2012; Ding y Wang 2013). En comparación con los materiales convencionales, los EOC son conocidos por su baja densidad, buena estabilidad química y alta superficie específica, así como por su estructura porosa regular, diseño funcional fácil y características luminosas en algunos casos, en virtud de estas ventajas, junto con el desarrollo de EOC estables en medio agua e incluso en condiciones adversas, los EOC amplían sus aplicaciones del almacenamiento de gas (Furukawa y Yaghi 2009) a otros campos (Ding y Wang 2013; Xu, Gao y Jiang 2015), y sus potenciales de aplicación ambiental se notan y valoran gradualmente. (Sun, Qi et al. 2017; Huang et al. 2017; Li et al. 2019)

Hoy en día, la contaminación ambiental causada por contaminantes emergentes (por ejemplo, metales pesados, radionucleidos y contaminantes orgánicos tóxicos) es una gran amenaza, ya que es un peligro para la salud humana y daña los ecosistemas en general. Para eliminar los contaminantes ambientales, se han desarrollado tecnologías versátiles, incluyendo la adsorción (Zhuang, Cheng y Wang 2019; Wang, Yichun et al. 2019), la oxidación avanzada (Zhuang, Zhu y Wang 2018) y la separación de membranas (Wang y Liu 2021). Además, la detección de oligoelementos contaminantes en el medio ambiente es también de gran importancia (Wang, Zhuang y Liu 2018). Estas tecnologías dependen en mayor o menor grado del desarrollo de materiales funcionales. Recientemente, las versátiles aplicaciones de EOC estables en la remediación ambiental han sido gradualmente notadas. Con un diseño funcional adecuado, podrían adsorber iones metálicos, contaminantes orgánicos tóxicos (volátiles) y otros gases (p. ej., CO<sub>2</sub> y vodo volátil) en sus canales porosos (Ji et al. 2018), mejorar el rendimiento de separación basado en membrana (Lin, Choi y Grossman 2015; Kandambeth et al. 2017), y detectar químicamente la existencia de contaminantes específicos utilizando sus características de fluorescencia (Dalapati et al. 2016), así como catalizar la conversión de energía limpia y la degradación de contaminantes. Además, su naturaleza instintiva derivada de las estructuras porosas únicas de los EOC les ofrece una buena selectividad en el reconocimiento, la trampa y el tamizado.

El estudio sobre los EOC está todavía en sus inicios, pero está recibiendo más atención. Como se muestra en la Fig. 1, desde los primeros EOC reportados en 2005 (Ockwig et al. 2005), el número de artículos publicados relacionados con el tema de los marcos orgánicos covalentes está aumentando con los años según los datos obtenidos de *Web of Science*. Al mismo tiempo, también se han reportado revisiones sobre el diseño, estructura y fabricación de EOC, junto con varias aplicaciones con diferentes enfoques (Waller, Gándara y Yaghi 2015). En comparación con otras aplicaciones, la exploración de la remediación ambiental de los EOC es relativamente tardía (p. ej., en 2016 se notificó el primer sensor/adsorbentes químicos de tipo EOC) (Ding et al. 2016), lo que dio lugar a la falta de revisiones pertinentes.

Figura Nº 1. El número de artículos publicados sobre el tema de los marcos orgánicos covalentes" de (2005 a 2019). Extraído de Web of Sience



Extraído de: Ockwig et al. (2005)

Teniendo en cuenta la importancia de la rehabilitación ambiental y el gran potencial de los EOC como materiales funcionales versátiles en este campo, esta revisión se centró en las aplicaciones ambientales de los EOC. Se resumieron brevemente los aspectos clave de sus características estructurales y los diferentes métodos de su diseño funcional para aplicaciones ambientales. Se revisaron y analizaron las aplicaciones ambientales más avanzadas de los EOC como adsorbentes, membranas de filtración, sensores químicos y catalizadores para la degradación de contaminantes. Por último, se propusieron desafíos y posibles orientaciones futuras.

En base a la realidad problemática se formuló el problema general y los problemas específicos de la investigación. El problema general de la investigación fue ¿Qué soluciones a problemáticas ambientales plantea la

aplicación de Estructuras orgánicas covalentes (EOC)? Los problemas específicos de la investigación se mencionan a continuación:

**PE1:** ¿Son aplicables las EOC para la adsorción de Metales pesados y radionúclidos, Contaminantes orgánicos tóxicos y Gases?

**PE2:** ¿Son aplicables las EOC en la filtración por membrana para el Tratamiento de aguas y Separación de gases?

**PE3:** ¿Son aplicables las EOC como catalizadores para la Conversión de energía limpia y Degradación de contaminantes ambientales?

El objetivo general fue Identificar las aplicaciones ambientales de las Estructuras orgánicas covalentes (EOC). Los objetivos específicos se mencionan a continuación:

**OE1:** Precisar cómo se aplican las EOC en la adsorción de Metales pesados y radionúclidos, Contaminantes orgánicos tóxicos y Gases.

**OE2:** Determinar cómo se aplican las EOC en la en la filtración por membrana para el Tratamiento de aguas y Separación de gases.

**OE3:** Evaluar la aplicación de las EOC como catalizadores para la Conversión de energía limpia y Degradación de contaminantes ambientales.

#### II. MARCO TEÓRICO

Bajo la consideración de estos significados subjetivos y la comprensión del contexto donde se efectúa el fenómeno. (Hernández Sampieri & Mendoza Torres, 2018, p.4) El enfoque cualitativo especifica el vínculo entre estos conceptos, con el propósito de interpretar y poder predecirlos (Hernández Sampieri & Mendoza Torres, 2018, p.119), ello mediante el desarrollo de preguntas antes, durante o después de la recolección y análisis de los datos. Es por ello por lo que a continuación se presentan los antecedentes más relevantes respecto a las aplicaciones ambientales de las EOC, para luego puntualizar sobre sus características estructurales y sus enfoques de diseño funcional. En relación con los objetivos específicos que explican sus aplicaciones ambientales, estos serán respondidos en el apartado de resultados.

Wang, Wei *et al.* (2018) en su investigación "Stable Covalent Organic Frameworks as Efficient Adsorbents for High and Selective Removal of an Aryl-Organophosphorus Flame Retardant from Water", demuestran un diseño racional y síntesis de EOC que muestran una adsorción eficiente de sustitutos de contaminantes orgánicos comunes. Significativamente, la poliimida de triazina mesoporosa funcionalizada de alto rendimiento, EOC exhibe una adsorción superior de la pequeña molécula de colorante azul de metileno, alcanzando una capacidad de adsorción máxima de ~1691 mg g<sup>-1</sup> (~169% en peso), superando el rendimiento de todos los adsorbentes nanoporosos reportados previamente en artículos científicos. Los resultados experimentales y el acompañamiento en simulaciones de sílice sugirieron que tanto el tamaño de las moléculas de colorante orgánico como el efecto de tamaño de poro intrínseco del material EOC deben tenerse en cuenta simultáneamente para la construcción de EOC adsorbentes.

Mondal et al. (2019) en su investigación "Thioether-Functionalized Covalent Triazine Nanospheres: A Robust Adsorbent for Mercury Removal", con el objetivo de diseñar un adsorbente adecuado decorado con una gran cantidad de sitios quelantes accesibles en la superficie sólida junto con una alta afinidad por los metales pesados para superar la contaminación por mercurio. Presentan una nueva nanoesfera de triazina covalente funcionalizada con tioéter, SEOC-1, que ha sido empleada como un adsorbente altamente eficiente para la remoción de mercurio tóxico de agua contaminada con un excelente desempeño de adsorción de 1253 y 813 mg g<sup>-1</sup> para Hg<sup>2</sup> + y Hg (0) respectivamente, que supera ampliamente a varios adsorbentes funcionalizados con tiol y tioéter de los que se ha informado recientemente. Sus estudios cinéticos sugieren que SEOC-1 mostró la tasa de adsorción más rápida para la eliminación de mercurio de soluciones acuosas entre todos los adsorbentes conocidos hasta la fecha, recalcando un enorme potencial para ser explorado en la remediación ambiental.

Su et al. (2018) en su estudio "Covalent triazine framework modified with coordinatively-unsaturated Co or Ni atoms for CO<sub>2</sub> electrochemical reduction", utilizaron el número de coordinación como parámetro de control para mejorar el rendimiento electrocatalítico de las especies metálicas que anteriormente se pensaba que no tenían actividad de reducción de CO<sub>2</sub>. Se desarrollaron estructuras de triazina covalente (ETF) modificadas con átomos de metal 3d coordinativamente insaturados (Co, Ni o Cu) para la electrorreducción eficiente de CO<sub>2</sub>. Los materiales Co-ETF y Ni-CTF redujeron eficazmente el CO<sub>2</sub> a CO. La eficiencia faradaica del Ni-ETF durante la formación de CO alcanzó el 90%. Los cálculos de los primeros principios demostraron que la especie intermedia (COOH adsorbido) se estabilizó en los átomos de metal en el ETF debido a la estructura de baja coordinación de COOH adsorbido en los átomos de metal en los soportes ETF fueron menores que las de los soportes TPP.

Wang, Minghua et al. (2019) para su investigación "Covalent organic framework-based electrochemical aptasensors for the ultrasensitive detection of antibiotics", diseñaron y sintetizaron un nuevo EOC mediante polimerización por condensación de 1,3,6,8-tetrakis (4-formilfenil) pireno y melamina a través de enlaces imina (representados por Py-M-EOC). Las caracterizaciones básicas revelaron que el Py-M-COF no solo exhibía un marco de conjugación  $\pi$  extendido, una gran área de superficie específica (495.5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), cavidades de poros grandes y una estructura similar a una nano lámina, sino que también poseía grupos funcionales ricos, tal como CC, CN, CO y NH<sub>2</sub>. Estas características dotaron al Py-M-EOC de una alta movilidad del portador de carga, mejorando aún más la fuerte inmovilización de cadenas de aptámeros de ADN a través de la interacción de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y la interacción electrostática. Como tal, los aptasensores electroquímicos basados en Py-M-EOC son ultrasensibles en la detección de diferentes antibióticos, incluida la enrofloxacina y la ampicilina.

Zhou *et al.* (2018) en su investigación "A covalent organic framework bearing thioether pendant arms for selective detection and recovery of Au from ultralow concentration aqueous solution", se diseñó una estructura orgánica covalente fluorescente (EOCF), que presenta una distribución precisa de los brazos colgantes de tioéter dentro de la cavidad. El EOCF funcionalizado con tioéter exhibe detección selectiva y captura de iones Au a niveles ultratraza en agua con alta sensibilidad, selectividad y capacidad de adsorción, lo que lo convierte en un excelente candidato para la detección selectiva y recuperación de Au.

Mu et al. (2019) en su estudio "A novel and efficient strategy to exfoliation of covalent organic frameworks and a significant advantage of covalent organic frameworks nanosheets as polymer nano-enhancer: High interface compatibility", con el fin de superar las deficiencias de la ineficiencia en la preparación de los EOC nanoláminas por molienda con bolas, un método gram-escala para la preparación de EOC nanoláminas con butil-litio como la intercalación se ha propuesto agente. Mediante experimentos se ha descubierto una ventaja significativa de las nanohojas EOC que muestran una buena compatibilidad de interfaz. Debido a su estructura cristalina orgánica especial y sus efectos de enlace de hidrógeno, las nanoláminas de EOC sin ninguna modificación muestran una buena compatibilidad de

interfaz, buena dispersabilidad y mejora en las propiedades mecánicas de la matriz de PVA incluso con una carga tan alta como 9,6% en peso. Mientras tanto, térmico, hidrofóbico y retardante de llama. También se han reforzado los rendimientos de las nanohojas de nanocompuestos de PVA / EOC. Este trabajo debería proporcionar una guía para la preparación de nanocompuestos multifuncionales con alta carga.

A continuación se presentan las categorías, subcategorías y la matriz de categorización apriorística.

Tabla Nº 1. Matriz apriorística - Revisión Sistemática: Aplicaciones ambientales de las Estructuras orgánicas covalentes

(EOC)

| OBJETIVO  | OBJETIVOS ESPECÍFICOS  | PROBLEMAS ESPECÍFICOS  | CATEGORÍAS                                    | SUBCATEGORÍAS   |
|---|--|--|---|---|
| GENERAL   |  |  |   |   |
| Identificar las<br>aplicaciones                                 | Precisar cómo se aplican las<br>EOC en la adsorción de<br>Metales pesados y<br>radionúclidos, Contaminantes<br>orgánicos tóxicos y Gases.        | ¿Son aplicables las EOC para la adsorción de Metales pesados y radionúclidos, Contaminantes orgánicos tóxicos y Gases?               | Aplicaciones<br>en adsorción                  | Metales pesados y<br>radionúclidos<br>Contaminantes<br>orgánicos tóxicos<br>Gases |
| ambientales<br>de las<br>Estructuras<br>orgánicas<br>covalentes | Determinar cómo se aplican las<br>EOC en la en la filtración por<br>membrana para el Tratamiento<br>de aguas y Separación de<br>gases.           | ¿Son aplicables las EOC en la filtración por membrana para el Tratamiento de aguas y Separación de gases?                            | Aplicaciones<br>en filtración<br>por membrana | Tratamiento de aguas<br>Separación de gases                                       |
| (EOC)   | Evaluar la aplicación de las<br>EOC como catalizadores para<br>la Conversión de energía limpia<br>y Degradación de<br>contaminantes ambientales. | ¿Son aplicables las EOC como<br>catalizadores para la Conversión<br>de energía limpia y Degradación<br>de contaminantes ambientales? | Aplicaciones<br>como<br>catalizadores         | Conversión de energía<br>limpia<br>Degradación de<br>contaminantes<br>ambientales |

#### Estructura de las EOC

Los EOC están compuestos por diferentes monómeros rígidos con grupos reactivos simétricos como vértices o bordes a través de reacciones de condensación en geometrías específicas. Diferentes coincidencias geométricas de estos monómeros, que se denotan como Cn basado en el número (n) de sus grupos reactivos simétricos (Huang, Wang y Jiang 2016), conducen a diferentes esqueletos poligonales (Fig. 2a). Para clarificar, como se muestra en la Fig. 2b, la combinación de 2,5-dimetoxitereftalalaldehído (borde C2-simético) y 1,3,5-tri-(4-aminofenil) benceno (vértices C3-simétricos) puede resultar en EOC hexagonal. (Xu, Gao y Jiang 2015)

Figura № 2. (a) Diagramas topológicos de EOC 2D; (b) montaje de EOC hexagonales 2D (p. ej., TPB-DMTP-COF); enlaces de EOC (c); y (d) representaciones esquemáticas de EOC 3D (izquierda) y EOC 2D (derecha).

2(a) Diagramas topológicos de EOC 2D



### 2(b) Conjunto de EOC hexagonales 2D

Boron-based-linkage

Imine-based linkage

-NH2+N



Triazine-based linkage





Others





.....

2(c) Vínculos de las EOC



2(d) Representaciones esquemáticas de EOC 3D (izquierda) y EOC 2D (derecha).



Extraído de: Huang et al. (2016); H. Xu et al. (2015); Xiang & Cao (2013); Feng et al. (2012) respectivamete.

Para la formación de marcos altamente ordenados, las reacciones sintéticas de los EOC deben ser reversibles en algunos grados para garantizar su capacidad de autocuración (Huang, Wang y Jiang 2016). Se han notificado varios tipos de enlaces (fig. 2c) (Xiang y Cao 2013). Estos vínculos tienen un gran impacto en la estabilidad de los EOC y otras características (p. ej., luminiscencia) (Jin et al. 2018). Por ejemplo, los EOC basados en enlaces de boroxina o de éster de boronato podrían presentar luminiscencia, pero son inestables en presencia de moléculas de agua debido a la naturaleza deficiente de los electrones del boro (Ockwig et al. 2005). Aunque los EOC a base de imina presentan una estabilidad mejorada, la mayoría son menos o no luminiscentes (Huang et al. 2017) debido a la disipación de la energía de excitación desencadenada por los átomos de nitrógeno a través de la transferencia de electrones inducida por la foto (Waller, Gándara y Yaghi 2015). Recientemente, el investigador ha desarrollado enlaces C=C (Jin et al. 2018) para la construcción de EOC con los méritos de estabilidad y alta actividad luminiscente al mismo tiempo. También se ha informado recientemente de los primeros EOC vinculados a la olefina (-CH=CH-) no sustituidos (Lyu et al. 2019), que mostraron una buena estabilidad y cristalinidad en condiciones fuertemente ácidas y básicas.

Los marcos topológicos de los EOC resultan en sus estructuras porosas únicas. Según las diferentes dimensiones de la unidad de construcción, los EOC pueden dividirse en EOC bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D), como se muestra en la Fig. 2d (Feng, Ding y Jiang 2012). En EOC 2D, las capas atómicas 2D extendidas están compuestas por las unidades orgánicas periódicas a través de enlaces covalentes, y se apilan a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  para cristalizar estructuras estratificadas con gran superficie. Numerosos canales unidimensionales ordenados (1D), cuya forma y tamaño son designables, se podían observar en sus estructuras como resultado del apilamiento AA. También se han comunicado varios ejemplos de apilamiento de AB (Wang, Lingling et al. 2019). Particularmente, las pocas estructuras de capas de EOC, nano-hojas orgánicas covalentes (NOC) (Da, Yang y Yan 2019), han mostrado ventajas significativas en la separación de membranas, catálisis, detección, etc. Pero su fabricación sigue siendo un trabajo desafiante. En comparación con los EOC 2D, los EOC 3D suelen presentar una superficie más alta, pero son menos comunes debido a la diversidad limitada de los nodos de tipo tetraedro.

Se han notificado diferentes métodos sintéticos para la fabricación de EOC, incluidos solvotermal (Ockwig et al. 2005), ionotermal (Kuhn, Antonietti y Thomas 2008), y mecanoquímicos (Biswal et al. 2013), junto con calentamiento por microondas (Kappe 2004) y polimerización interfacial (Wang et al. 2017), conversión asistida por vapor (Medina et al. 2015) y síntesis sonoquímica (Yang et al. 2012). Se han desarrollado más métodos para la fabricación de EOC. Se han publicado varios artículos y revisiones en este aspecto en detalle (Wang, Han et al. 2019).

La cristalinidad y la porosidad son los principales factores de acceso a la calidad de los EOC. Dado que el cristal único de la mayoría de los EOC rara vez se obtiene, los datos cristalinos de EOC se deducen principalmente del

modelado basado en la difracción de rayos X en polvo (PXRD) (Ockwig et al. 2005; Xu, Gao y Jiang 2015). Además, la información sobre la estructura de los EOC (p. ej., superficie y tamaño de los poros) puede obtenerse a partir del resultado de la caracterización de las isotermas de sorción N<sub>2</sub> y los resultados de la modelización. La precisión del modelado también puede ser evaluada aproximadamente por la relación entre la superficie simulada y el valor experimental.

La estabilidad de los EOC es el requisito previo de sus muchas aplicaciones y posteriores modificaciones. La mayoría de los EOC presentan una buena estabilidad térmica, pero su estabilidad en agua y soluciones ácidas/alcalinas sigue siendo un gran problema para algunos EOC (p. ej., los EOC a base de boro), que impide su utilización en tratamientos de agua. La descomposición de los EOC en el agua resulta en los cambios de su cristalización y porosidad, que pueden ser utilizados para evaluar su estabilidad hídrica. Dos factores principales contribuyen a la estabilidad de la estructura de los EOC 2D: la fuerza de los enlaces covalentes y la interacción entre capas (Chen et al. 2013).

Para mejorar la estabilidad de la estructura, los investigadores han adoptado varias estrategias, incluida la conversión de enlaces (p. ej., tautomerismo enol-toketo (Kandambeth et al. 2012), y la conversión de iminas a amidas (Waller et al. 2016)), la modificación de enlaces (p. ej., introducción de enlaces H intramoleculares (Kandambeth et al. 2013) y grupos metoxi donadores de electrones (Xu, Gao y Jiang 2015)) y mezcla (p. ej., óxidos de grafeno (Wen et al. 2018)).

La integración de unidades luminiscentes en el esqueleto de los EOC puede enriquecer los EOC con características de luminiscencia. Tras la excitación de las unidades de pireno, los EOC de pireno ligado a éster de boronato (EOC TP) y (Wan et al. 2008) y los EOC de pireno ligado a boroxina (PPy -EOC) (Wan et al. 2009) emitieron una luminiscencia azul fuerte a 474 nm y 414 nm, respectivamente, mientras que el pireno ligado a azina EOC (Dalapati et al. 2013) emitió luminiscencia amarilla a 520 nm. Sin embargo, la construcción de EOC luminiscentes sigue siendo difícil. Hasta ahora, los EOC más reportados son menos o nada misivos debido a unidades luminiscentes faltantes o a la disipación de la energía de excitación desencadenada por muchos factores (p.  $\pi$ - $\pi$  estructuras en capas (Dalapati et al. 2016) y tipos de enlace (Li, Zhongping et al. 2018)).

La transferencia de electrones fotoinducida desencadenada por los átomos de nitrógeno de los EOC vinculados a la imina/hidrzona representa la mayor parte de su iluminancia. Por el contrario, la deprotonación N-H del enlace de hidracina se encontró eficaz en la eliminación de la extinción de la fluorescencia (Li, Zhongping et al. 2018). Especialmente, los EOC luminiscentes basados en el mecanismo de emisión inducida por agregación (AIE) pueden superar la limitación mecanicista de los EOC relacionada con la agregación causada por el enfriamiento (Dalapati et al. 2016). La interacción de EOC luminiscentes o menos luminiscentes con moléculas invitadas puede apagar o fortalecer su intensidad de fluorescencia, que puede ser utilizada para la detección.

#### Funcionalización de los EOC

Desde el enfoque químico, los EOC son totalmente designables (Huang, Wang y Jiang 2016). Sus características esqueléticas y fisicoquímicas pueden ser diseñadas y controladas con precisión por métodos ascendentes y posteriores a la modificación. Además, la mezcla es también un método ampliamente adoptado para aumentar la estabilidad y enriquecer las funciones, como se muestra en la Fig. 3. Estos métodos allanan el camino a su diseño funcional para satisfacer los requisitos de aplicaciones ambientales específicas.

#### El método bottom-up EOCs

Se puede construir por método bottom-up, que también se denomina método de novo. La diversidad de monómeros simétricos, diagramas topológicos y reacciones sintéticas de EOC implica una gran posibilidad de su diseño funcional. Por ejemplo, las formas de poros de los EOC pueden ser manipuladas por el prefijo topológico de las unidades de construcción, y sus tamaños de poros pueden ser adaptados por monómeros simétricos de diferentes longitudes.

La fabricación de nuevos EOC con buena estabilidad, porosidad y cristalización, así como la luminancia, sigue siendo un trabajo difícil. A pesar de esto, la funcionalización de los EOC se puede lograr mediante una ligera modificación de los monómeros de los EOC reportados. Este método no sólo puede mantener la estructura del esqueleto principal de los EOC, sino también introducir grupos funcionales y adaptar el tamaño de los poros de los EOC. En algunos casos, la preparación de EOC con grupos funcionales activos libres también podría utilizarse para nuevas modificaciones posteriores (Huang, Krishna y Jiang 2015; Sun, Aguila, Earl, et al. 2018). Sin embargo, no todos los monómeros modificados presentan una buena estabilidad y compatibilidad en las condiciones sintéticas de los EOC. Además, a medida que aumenta la proporción de monómeros modificados, la porosidad, la cristalinidad y la estabilidad de los EOC pueden verse socavadas.



Figura Nº 3. Métodos de diseño funcional para EOC.

Extraído de: Huang et al. (2016)

### Método post sintético

Los EOC sintéticos pueden modificarse químicamente (Huang, Krishna y Jiang 2015) mediante injertos o adaptaciones estructurales. Con grupos funcionales libres en su esqueleto como anclajes reactivos (p. ej., -OH (Lu et al. 2018), -CN (Sun, Aguila, Earl, et al. 2018), -C=C- (Bai et al. 2016) y -C=C- (Merí-Bofí et al. 2017)), los EOC estables, que funcionan como plataformas para la decoración, pueden ser modificados químicamente por diversas reacciones, incluida la reacción de esterificación, "Reacción de clic", y otros. Por lo tanto, se pueden incorporar en las paredes de los poros diferentes fracciones funcionales, incluyendo unidades hidrofóbicas/hidrofílicas, grupos básicos/ácidos y otros grupos funcionales (p. ej., grupo Aamidoxime (Sun,

Aguila, Earl, et al. 2018), grupo -SH (Sun, Qi et al. 2017)), que afectan en gran medida a sus estructuras porosas, características de la hidrofobicidad y distribución de la carga, así como afinidad hacia diferentes contaminantes. Además de estas reacciones de injerto, otras reacciones químicas, como la desprotonación del enlace N-H, el tautomerismo enol-keto (Kandambeth et al. 2012) y las iminas-amidas (Waller et al. 2016) la transformación de los enlaces EOC, también se adoptan para la modificación de la estructura.

#### Método de mezcla

El método de mezcla es un método de modificación física simple y útil para combinar los méritos de los materiales de mezcla. Para la síntesis de compuestos a base de EOC se han notificado importantes materiales funcionales, como el metal (Ding et al. 2011), los nanotubos de carbono (Sun, Bing et al. 2017) y los marcos orgánicos metálicos (Das y Ben 2018).

#### Los EOC Como Absorbentes

Para aplicaciones específicas, se adoptan diferentes estrategias de flexión. En el campo de la adsorción, el grafeno (Colson et al. 2011) y los materiales magnéticos (p. ej., Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Li, Yang, Yang y Yan 2017) se han integrado en los EOC para aumentar su estabilidad, capacidad de separación y capacidad de adsorción. En el campo de la separación de membranas, para uso práctico, las membranas a base de EOC podrían fabricarse incorporando polvo de EOC en polímeros entrecruzados (Fan, Xie, et al. 2018), injertando capas de EOC en un soporte modificado (Fan, Gu, et al. 2018) e insertando película delgada de EOC (Dey et al. 2017) (fig. 3). Para la detección, las sondas marcadas fluorescentemente podrían integrarse en la superficie de los EOC (como apagadores fluorescentes). Cuando se exponen a contaminantes específicos, estas sondas fluorescentes pueden desorbirse a partir de los EOC y formar complejos fluorescentes estables en soluciones acuosas (Li, Wei, Yang y Yan 2017). En cuanto a los catalizadores basados en EOC, los materiales de soporte conductivos y los catalizadores metálicos son materiales populares para la mezcla (Yao et al. 2018).

Los EOC funcionales pueden ser utilizados como adsorbentes para la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos y iones metálicos de soluciones acuosas, así como para la captura de moléculas de gas.

Varios factores contribuyen a un buen rendimiento de adsorción del EOC estable. En primer lugar, el esqueleto mesoporoso adaptable de EOC es bueno para la difusión de adsorbatos y la exposición de más sitios de adsorción. En segundo lugar, al beneficiarse del efecto de tamaño de poro, los EOC de tamaño de poro uniforme podrían presentar una selectividad de adsorción a diferentes adsorbatos (Wang, Wei et al. 2018). Además, la modificación de los EOC los enriquece con más sitios de adsorción para la adsorción selectiva y eficiente de contaminantes específicos (Merí-Bofí et al. 2017). La estructura porosa y la baja densidad de EOC también los hacen como prometedores captadores de gas. Además, la simulación teórica en relación con la teoría funcional de la densidad (TFD) o la dinámica molecular proporciona una poderosa herramienta en la exploración del mecanismo de adsorción (Hashemzadeh y Heidar 2016).

#### III. MÉTODO

#### 3.1. Tipo y diseño de investigación

Se basa en el diseño emergente cuyo método dispone desarrollar un esquema fundamentado en una categoría central, es una forma de premeditar categorías, cuya finalidad es confirmar teoría más que generar teoría. (Hernández Sampieri & Mendoza Torres, 2018, p. 539)

Esta investigación cumple con el propósito fundamental de crear conocimiento y teorías, investigación básica (Hernández Sampieri & Mendoza Torres, 2018, p. 29), puesto que responde al propósito de Identificar las aplicaciones ambientales de las Estructuras orgánicas covalentes (EOC).

Las Revisiones Sistemáticas son investigaciones originales cuya unidad de análisis son los estudios o investigaciones primarias; son datos más que pacientes, y por este motivo también es considerada investigación secundaria, pero siempre debe ser considerada investigación original, ya que claramente utiliza el método científico para la resolución de una duda planteada. (García-Perdomo 2015)

La investigación no experimental es sistemática y empírica en la que las variables en estudio no se manipulan porque ya sucedieron. Las consecuencias sobre las relaciones entre estos conceptos se realizan sin intervención o influencia directa, y dichas relaciones se observan tal como se han dado en su contexto natural (Hernández Sampieri & Mendoza Torres, 2018, p. 214). Se trata entonces de un diseño descriptivo, puesto que las revisiones cualitativas presentan la certeza en forma descriptiva y sin análisis estadístico (Aguilera Eguía 2014, p. 359).

Como se ha mencionado, las revisiones sistemáticas pueden responder preguntas de tratamiento, diagnóstico o pronóstico, donde la diferencia

radica principalmente en los estudios primarios que serán incluidos y evaluados (Moreno et al. 2018). Estos se pueden representar así: Una investigación para evaluar los niveles en los que se emplean los EOC para solucionar problemáticas asociadas a las ciencias ambientales.

#### 3.2. Población, muestra y muestreo

La población a estudiar consta de ensayos clínicos con asignación aleatoria, que determinan nivel de seguridad en respuesta a la identificación de las aplicaciones ambientales de las EOC, la población procede de artículos de casuística ya publicados; cabe indicar, que es un análisis *de estudios*; y como tal, se recopila la información generada por investigaciones clínicas referentes al problema de investigación. (Manterola et al. 2013)

Para esta revisión se registró en primera instancia un total de 93 fuentes bibliográficas, que por los criterios de inclusión y exclusión, se tomaron en cuenta para la revisión final un total de 85. En cuanto a los criterios de exclusión e inclusión, se registraron artículos cuyos *keywords* comprendían los conceptos incluidos en los objetivos específicos planteados al inicio del documento. Si bien estos criterios no respondieron al tipo de diseño de los trabajos investigados, el tamaño muestral a estudiar, la exhaustividad de la información que presentan, sí lo hicieron en torno a la comparación en la definición de los factores de exposición, de las intervenciones y de las respuestas ya estudiadas.

#### 3.3. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

En cuanto a la técnica, se aplicará análisis de contenido cualitativo para poder estudiar diversos tipos de comunicación de una manera objetiva y sistemática, que cualifica los mensajes o contenidos en categorías, y los somete a análisis. (Hernández Sampieri & Mendoza Torres, 2018, p. 329). Para ello se elaboraron formularios a forma de tablas con los datos que se consignaron para cada trabajo, a fin de estimar la consistencia de los resultados y consensuar algunas discrepancias, de allí como resultado, las tablas resumidas presentadas a lo largo del documento que sintetizan información respecto al Comportamiento de la adsorción de los EOC hacia diversos iones de metales pesados y radionucleidos y al Comportamiento de adsorción de los EOC hacia diferentes contaminantes orgánicos tóxicos, que responden a los objetivos específicos de la investigación.

#### 3.4. Procedimientos

Se establecieron procedimientos para registrar sistemáticamente la información científica recogida y permitir la síntesis de la evidencia basada en diferentes revisiones. Para lo mismo se siguió el esquema presentado por Garcia-Perdomo (2015):

- Pregunta de investigación; debe ser concisa.
- Estrategia de búsqueda concreta y reproducible (no limitada a una base de datos ni idiomas).
- Localizar y seleccionar los estudios.
- Extracción de datos.
- Evaluación de calidad de evidencia.
- Análisis y presentación de los resultados.

#### 3.5. Método de análisis de datos

Este estudio se diferencia por su evaluación sistemática de las estrategias de aprovechamiento para la solución de problemáticas ambientales. Se construyó, mediante el análisis cualitativo GRADE (*Grading of Recommendations, Assessment, Development and Evaluation*) (García-Perdomo 2015), el cual involucró los datos en el proceso analítico para asegurar que el modelo muestra sus contribuciones específicas, se identificaron 3 aspectos básicos a evaluar: la validez interna (metodología), los resultados (magnitud, dirección y precisión) y la validez externa (aplicación de los resultados en otros contextos). El modelo dispone una

multitud de estrategias y a la vez provee de un armazón conceptual consecuente que se desarrolló al enfocar los temas (García-Perdomo 2015), con el fin de comprender la constelación, a menudo no conocida, de los múltiples empleos de las EOC en campos de las ciencias ambientales.



Figura Nº 4. Ejemplo del Modelo GRADE para calificar la calidad de la evidencia

Extraído de (García-Perdomo 2015)

#### 3.6. Aspectos éticos

A diferencia de las investigaciones primarias, las revisiones sistemáticas no recopilan información muy personal, sensible o confidencial de los participantes (Franklin 1999). Las revisiones sistemáticas utilizan documentos de acceso público como evidencia y rara vez se les exige que busquen una aprobación de ética institucional antes de comenzar una

revisión sistemática (Hammersley 2002). Los Consejos de Revisión Institucional para la realización ética de la investigación no suelen incluir pautas para las revisiones sistemáticas, no obstante, en las últimas cuatro décadas, las revisiones sistemáticas han evolucionado para volverse más inclusivas metodológicamente y desempeñar un papel poderoso en influir en las políticas, la práctica, la investigación adicional y la percepción pública (Harlen y Deakin Crick 2004; Popkewitz 1999). Por lo tanto, las consideraciones éticas sobre cómo se representan los intereses de las diferentes partes interesadas en una revisión de investigación se han vuelto críticas (Van-Klaveren y De-Wolf 2019).

Pretende pues ser esta investigación una guía importante y un instrumento valioso para concretar los objetivos de la investigación formativa, es decir hacer parte de la vida del ser humano el interés por indagar la realidad en forma sistemática proponiendo soluciones a las problemáticas ambientales con el empleo de las Estructuras orgánicas covalentes. Siendo así, para esta investigación se siguieron los tres principios rectores para una síntesis de investigación ética y de calidad, según convergen Sir, Clarke y Van-Klaveren, De-Wolf (2009; 2019):

- Subjetividad informada y reflexividad.
- Inclusión selectiva intencionalmente informada.
- Transparencia apropiada para el lector.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En respuesta a las problemáticas planteadas que han direccionado esta revisión, el anterior capítulo resolvió las cuestiones respecto a las características estructurales y los enfoques de diseño funcional de las Estructuras Orgánicas Covalentes (EOC). Es así como, este capítulo empieza con precisar cómo se aplican las EOC en la adsorción, separación por membranas y detección de diversos contaminantes ambientales. Posteriormente se determina cómo se aplican las EOC en la degradación / conversión catalítica de contaminantes ambientales y en la captura de CO<sub>2</sub>. Sumado a ello, se discuten los resultados obtenidos por las diferentes investigaciones recogidas en esta revisión, en cuanto a sus metodologías y los resultados que obtuvieron, todo ello en el marco de las que serían las más eficientes aplicaciones de las EOC en la resolución de problemáticas ambientales.

#### 4.1. Adsorbentes

#### Absorción de Metales pesados y radionucleidos

La contaminación por metales pesados se muestra como una gran amenaza para la salud humana y el medio ambiente debido a sus reacciones toxicas desde el punto de vista de la quimica (Wang y Zhuang 2019). Otra gran preocupación son los radionucleidos (p. ej., I y U) vertidos de la energía nuclear y las industrias conexas, en los que la radiactividad está muy preocupada (Wang, Yichun et al. 2019). Las cantidades excesivas de estos contaminantes en medio acuoso deben ser bien tratadas a la concentra ción segura antes de ser descargados en el medio ambiente. En esta sección se introdujo la eliminación adsorptiva del yodo de la solución acuosa (sección 4.1.1), mientras que en la sección 4.1.3 se introdujo la eliminación del yodo volátil. Para la eliminación adsorptiva de iones metálicos, los EOC estables se construyen generalmente sobre la base del principio de introducir sitios adsorptivos (p. ej., grupos de afinidad). En la Tabla 1 se presentaba el comportamiento de adsorción de los EOC respecto de diferentes tipos de iones metálicos. A pesar del costo relativamente alto de la síntesis en comparación con los adsorbentes comerciales, varios EOC presentaron un equilibrio de adsorción rápido (<1 h), una alta capacidad de adsorción y una buena selectividad de adsorción hacia muchos iones de metales pesados y radionucleidos, incluidos Hg<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, I<sup>-</sup>, y TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>. La adsorción hacia estos contaminantes (Fu et al. 2018; Mondal et al. 2019).

#### - Adsorción de Hg<sup>2+</sup>.

Teniendo en cuenta la extraordinaria afinidad de unión entre los derivados de azufre y Hg<sup>2+</sup>, se fabricaron varios tipos de CO<sub>2</sub> que contienen azufre, incluidos EOC-LZU8 (Ding et al. 2016), TAPBBMTTPA-EOC (Huang et al. 2017), TPB-DMTP-EOC-SH (Merí-Bofí et al. 2017), EOC-S-SH (Sun, Qi et al. 2017), SCTN-1 (Mondal et al. 2019) y NOP-28 (Fu et al. 2018). Estos EOC presentaban buenas capacidades de adsorción y selectividad para el mercurio.

EOC-LZU8 (Ding et al. 2016) y TAPB-BMTTPA-EOC (Huang et al. 2017) fueron fabricados por monómeros S funcionales mediante el método de *novo* (fig. 4). EOC-LZU8 con grupos tioéter densamente distribuidos puede no sólo atrapar Hg<sup>2+</sup> lo que lleva a su eliminación, sino también presentar efecto de apagado de fluorescencia después de la adsorción de Hg<sup>2+</sup> debido al efecto de transferencia de electrones (Ding et al. 2016). Mientras que la fabricación de TAPB-BMTTPA-EOC se derivó de la investigación previa, donde se encontraron alta estabilidad, cristalinidad y porosidad juntas en una (TPB-DMTP-EOC) (Xu, Gao y Jiang 2015).

Considerando el efecto similar de electrones donados entre el oxígeno y el azufre, intentaron reemplazar los grupos de metoxi por sulfuro de metilo, fabricando otro EOC altamente estable, poroso y cristalizado Sfuncional, llamado TAPB-BMTTPA-EOC. Más importante aún, los grupos de sulfuros descubiertos en sus paredes porosas atraparon eficientemente a Hg<sup>2+</sup>, dotándolo desde donde presenta su capacidad de adsorción de hasta 734 mg/g y un equilibrio de adsorción rápido dentro de 5 minutos.

Entre los diversos iones metálicos, se ha explorado ampliamente la eliminación de adsorción de mercurio por EOC estables de soluciones acuosas. Su capacidad de adsorción hacia el mercurio varía de 236 mg/g a 4395 mg/g (Mondal et al. 2019). Incluso el más bajo es mucho más alto que el de la mayoría de los adsorbentes reportados. La cantidad máxima de adsorción es más de cuatro veces el peso del propio adsorbente. Los mecanismos de adsorción de todos los EOC que contienen azufre notificados hacia el mercurio contribuyen a las interacciones entre el Hg (II) y los átomos de S.

Las diferencias en la estructura de los EOC (tamaño de poro y topología) y los grupos funcionales que contienen S (tipos, contenidos y disposición espacial) pueden explicar sus diferencias de adsorción. Además, las estructuras porosas de los EOC con mesocanales 1D los dotan de un equilibrio de adsorción muy rápido en pocos minutos.

#### - Adsorción UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>

Para la recuperación del componente esencial del combustible nuclear y la protección del medio ambiente, ha despertado gran interés la eliminación adsorptiva de los iones uranilo de las soluciones acuosas. La preocupación pública por esos contaminantes de tipo radionucleidos se debía principalmente a su radiactividad. Estas razones hacen importante la eliminación adsorptiva de iones uranilo y otros radionucleidos (p.ej. yodo y TcO<sup>-</sup><sub>4</sub>).
Para la adsorción selectiva de iones uranilo, los grupos funcionales de amidoxima (AO), que son los grupos de coordinación eficientes para los iones uranilo (Zhuang et al. 2018; Zhuang y Wang 2019), se incorporaron a los EOC mediante un método ascendente predeterminado [48]. Con grupos funcionales de amidoxima, EOC-TpAb-AO presentó una buena capacidad de adsorción de iones uranilo (404 mg/g). Además, su comparación con polímeros orgánicos porosos amorfos (POP-TpAb-AO) (Sun, Aguila, Earl, et al. 2018) y polímeros amorfos (PAF-1-CH<sub>2</sub>AO) (Sun, Aguila, Earl, et al. 2018) con grupos de AO demostró la superioridad de los EOC con estructura ordenada y superficie superior como plataforma de decoración.

Los métodos o-GS-EOC preparados mediante carga in situ (GO como sustratos) y post modificación (conversión de aldehído en oxima) presentaron una mejor estabilidad ácido/irradiación y una mayor capacidad de adsorción de los iones de uranio que sus componentes (GO y o-TDEOC) debido al efecto de promoción mutua. La eliminación eficiente de iones de uranio por o-GS-EOC debe deberse a que los grupos de oxima equipados (-C=N-OH) con electrones no emparejados en N y O (Wen et al. 2018).

Los EOC equipados con grupo diino, llamado TCD, fueron irradiados para iniciar la reacción de adición para la incorporación de grupos funcionales versátiles (p. ej., grupo ciano, grupo amidoxima e grupos hidroxilo). TCD y sus derivados podrían adsorber selectivamente iones de uranio a partir de soluciones ácidas en las presencias de otros iones competitivos, mientras que los derivados mostraron una mejor capacidad de adsorción (Bai et al. 2016).

## - Adsorción de yodo

Las estructuras orgánicas reticuladas (HcEOC) unidos por hidrógeno se fabricaron mediante transformaciones monocristalino a monocristalino fotoirradiadas, y se utilizaron para la captura de yodo en el agua (Lin et al. 2017). Se identificó una capacidad de adsorción de 2,1  $\pm$  0,1 g/g hacia el yodo. La presencia de disolventes orgánicos (p. ej., MeOH y ciclohexano) disminuiría la capacidad de adsorción de los HcEOC hacia el yodo. La rápida adsorción de yodo en HcEOC también fue acompañada por el cambio de densidad y la transformación morfológica; mientras que la estructura del adsorbente sería restaurada después de liberar l<sub>2</sub>. La capacidad de adsorción mucho mayor que la de los valores teóricos fue aportada a la estructura de HcEOC interrumpidos por l<sub>2</sub>, que era más favorable para la adsorción.

| Adsorbentes | Adsorbatos        | Tiempo de<br>equilibrio de<br>adsorción<br>(min) | Selectividad de<br>adsorción  | Capacidad<br>de<br>adsorción<br>(mg/g) | Mecanismo de<br>adsorción          | Referencias        |
|-------------|-------------------|--|---|--|------------------------------------|--------------------|
| TPB-DMTP-   | Hg <sup>2+</sup>  | 2  | Hg <sup>2+</sup> vs. Sn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , | 4395                                   |                                    | (Merí-Bofí et al.  |
| EOC-SH      |                   |  |   |  |                                    | 2017)              |
|             |                   |  | Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>      |  | los atomos de S                    |                    |
| EOC-S-SH    |                   | 10   | Hg <sup>2+</sup> vs. Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , | 1350                                   | -                                  | (Sun, Qi et al.    |
|             |                   |  | Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>  |  |                                    | 2017)              |
| SCTN-1      |                   | 5  | Hg <sup>2+</sup> vs. K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ,    | 1253                                   | -                                  | (Mondal et al.     |
|             |                   |  | Co <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup> ,     |  |                                    | 2019)              |
|             |                   |  | Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>   |  |                                    |                    |
| TAPB-       |                   | 5  | Hg <sup>2+</sup> vs Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ,  | 734                                    | -                                  | (Huang et al.      |
| BMTTPA-EOC  |                   |  | Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup>                          |  |                                    | 2017)              |
| NOP-28      |                   | 10   | Hg <sup>2+</sup> vs. Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , | 658                                    | -                                  | (Fu et al. 2018)   |
|             |                   |  | Cd <sup>2+</sup> o Mg <sup>2+</sup>   |  |                                    |                    |
| EOC-LZU8    |                   | -  | -   | 236                                    | -                                  | (Ding et al.       |
|             |                   |  |   |  |                                    | 2016)              |
| EOC-TpAb-AO | UO2 <sup>2+</sup> | 40   | -   | 408                                    | Coordinación de                    | (Sun, Aguila,      |
|             |                   |  |   |  | AO y UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | Earl, et al. 2018) |

Tabla Nº 2. Adsorción de los EOC hacia iones de metales pesados y radionucleidos

|             | Adsorbatos     | Tiempo de     | mpo de                                     |           |                  |                   |  |
|-------------|----------------|---------------|--|-----------|------------------|-------------------|--|
| Adsorbentes |                | equilibrio de | Selectividad de                            | de        | Mecanismo de     | Deferencies       |  |
|             |                | adsorción     | adsorción                                  | adsorción | adsorción        | Nelei ellellas    |  |
|             |                | (min)         |  | (mg/g)    |                  |                   |  |
| o-GS-EOC    |                | 20            | 5 iones metálicos                          | 220.1     | Grupos Oxime     | (Wen et al.       |  |
|             |                |               | divalentes coexistentes y                  |           |                  | 2018)             |  |
|             |                |               | 5 iones lantánidos                         |           |                  |                   |  |
|             |                |               | trivalentes coexistentes                   |           |                  |                   |  |
| EOC-HBI     |                | 30            | UO2 <sup>2+</sup> vs La, Ce, Nd, Gd,       | 211       | Buena            | (Li, Wei, Yang y  |  |
|             |                |               | Sm, Ba, Mn, Co, Sr, Ni,                    |           | capacidad de     | Yan 2017)         |  |
|             |                |               | and Zn                                     |           | complejamiento   |                   |  |
|             |                |               |  |           | de HBI hacia los |                   |  |
|             |                |               |  |           | iones uranilo    |                   |  |
| TCD         |                | 20            | UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> vs. 12 iones | 140       | -                | (Bai et al. 2016) |  |
|             |                |               | metálicos                                  |           |                  |                   |  |
| EOC-SCU     |                | -             | -  | 50        | -                | (Li, Wei, Yang y  |  |
|             |                |               |  |           |                  | Yan 2017)         |  |
| CTF-CTTD    | I <sub>2</sub> | 48 h          | -  | 3870      | Fuerte afinidad  | (Lin et al. 2017) |  |
|             |                |               |  |           | del huésped al   |                   |  |
|             |                |               |  |           | yodo y           |                   |  |
|             |                |               |  |           | características  |                   |  |

|             |                   | Tiempo de     |  | Capacidad |                              |                   |
|-------------|-------------------|---------------|--|-----------|------------------------------|-------------------|
| Adsorbentes | Adsorbatos        | equilibrio de | Selectividad de  | de        | Mecanismo de                 | Poforoncias       |
|             |                   | adsorción     | adsorción  | adsorción | adsorción                    | Referencias       |
|             |                   | (min)         |  | (mg/g)    |                              |                   |
|             |                   |               |  |           | porosas del                  |                   |
|             |                   |               |  |           | adsorbente                   |                   |
| HcEOC       |                   | 24 h          | -  | 2100      | Cambio                       | (Lin et al. 2017) |
|             |                   |               |  |           | dinámico del                 |                   |
|             |                   |               |  |           | tamaño del poro              |                   |
|             |                   |               |  |           | accesible al                 |                   |
|             |                   |               |  |           | huésped                      |                   |
| iCON        | TcO4 <sup>-</sup> | 30            | ReO4 <sup>-A</sup> vs NO3 <sup>-</sup> , CO3 <sup>-2</sup> , | 437       | Intercambio de               | (Da, Yang y Yan   |
|             |                   |               | PO4 <sup>-3</sup> y SO4 <sup>-2</sup>                        |           | aniones entre                | 2019)             |
|             |                   |               |  |           | ReO₄⁻ y Cl⁻                  |                   |
| 3D EOC-     | Nd <sup>3+</sup>  | -             | Nd <sup>3+</sup> vs. Sr <sup>2+</sup> y Fe <sup>3+</sup>     |           | Interacción                  | (Lu et al. 2018)  |
| СООН        |                   |               |  |           | entre Nd <sup>3+</sup> y los |                   |
|             |                   |               |  |           | grupos carboxilo             |                   |

Para aumentar la capacidad de adsorción hacia I<sub>2</sub>, se fabricó un marco basado en triazina covalente con unidad de triazina electrorica, estructura porosa jerárquica y redes aromáticas (Lin et al. 2017). Se identificó una alta capacidad de adsorción de 387% en peso. El etanol fue útil para la desorción de I<sub>2</sub>. El adsorbente preparado también mostró una reutilización benigna.

# Adsorción de Nd<sup>3+</sup> y TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>

El método post sintético se utilizó para preparar EOC 3D con grupos carboxilo, denominado 3D EOC-COOH (Lu et al. 2018). La incorporación de anhídrido succínico redujo el área de la superficie BET de los EOC de 1077 m<sup>2</sup> /g a 540 m<sup>2</sup>/g, y el tamaño de los poros de 1,35 nm a 0,68 nm. A pesar de esto, los EOC 3D funcionales carboxilos mostraron una selectividad de lantánidos excepcional, y podría ser reutilizado durante varios ciclos con una reducción mínima de la capacidad de adsorción

Se notificó la eliminación adsorptiva de TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> (sustituida por ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> no radiactivo en el estudio) de soluciones acuosas por nanohojas orgánicas covalentes catiónicas (iCON) (Da, Yang y Yan 2019). Se identificó una capacidad de adsorción saturada de 437 mg/g y un equilibrio de adsorción rápido de unos 30 min, junto con un amplio rango de aplicabilidad de pH y una buena selectividad de adsorción.



Figura Nº 5. Varios EOC funcionales para la eliminación de adsorción de mercurio.

Extraído de: Merí-Bofí et al. (2017)

# Absorción de Contaminantes orgánicos tóxicos

Además de los contaminantes inorgánicos, la existencia de contaminantes orgánicos (p. ej., colorantes orgánicos y contaminantes farmacéuticos) en las aguas también ha suscitado gran preocupación debido a su efecto tóxico. Estos contaminantes orgánicos tóxicos pueden ser estables y solubles, y pueden migrar fácilmente a larga distancia, lo que lleva a una amplia propagación de la contaminación; o pueden descomponerse fácilmente y consumir oxígeno disuelto en exceso, lo que resulta en el colapso del ecosistema acuático. Además, incluso en una exposición de bajo nivel, algunos contaminantes orgánicos tóxicos también pueden tener efectos adversos sobre el ecosistema y el ser humano. Por lo tanto, es vital eliminar los contaminantes orgánicos tóxicos de las soluciones.

En la Tabla Nº 2 se resumen los resultados de adsorción de los EOC notificados respecto de diferentes contaminantes orgánicos. La naturaleza hidrofóbica de los CEOC se dota de una alta afinidad hacia muchas materias orgánicas lipofílicas (Wang, Wei et al. 2018). Mientras que los disolventes

polares (p. ej., metanol, etanol, isopropanol y tetrahidrofurano) son eficaces para la desorción de estos contaminantes orgánicos (Wang, Wei et al. 2018; Hashemzadeh y Heidar 2016). El tiempo de equilibrio varía de 5 min a 12 h (Wang, Wei et al. 2018; Qiao et al. 2012), dependiendo de los tipos de CO<sub>2</sub> y de los contaminantes objetivo. Varios mecanismos de adsorción, incluyendo el efecto de tamaño de poro (Qiao et al. 2012), unión H (Li, Yang, Yang y Yan 2017),  $\pi$ - $\pi$  (Li, Yang, Yang y Yan 2017; Wang, Wei et al. 2018), pueden estar involucrados en el proceso de adsorción. El tamizado de tamaño de poro y la configuración de adsorción más estable explicaron la afinidad de adsorción de EOC (Wang, Wei et al. 2018; Qiao et al. 2012).

Se exploró el estudio sobre el comportamiento de adsorción del arilorganofosforado retardante de llama en 3 tipos de EOC con diferentes tamaños de poro (EOC1: 1,81 nm; EOC2: 2,57 nm; y EOC3: 3,34 nm) (Wang, Wei et al. 2018). Aunque la cristalinidad y la porosidad no eran suficientes, tres OC presentaron buenas capacidades de adsorción que variaron de 86,1 mg/g a 387,2 mg/g hacia el contaminante objetivo en el tiempo de equilibrio de 12 h. Se observó una buena selectividad de adsorción del pirorretardante ariorganofosforado en experimentos competitivos de adsorción y aplicación en aguas residuales municipales reales. Los EOC cargados con adsorbatos podrían ser regenerados fácilmente por etanol. El cálculo teórico de la energía de unión basada en la DFT implicó que el tamaño de los poros de los EOC determinaba el rendimiento de adsorción. El EOC2 con tamaño de poro medio fue óptimo para la eliminación de contaminantes, teniendo en cuenta dos aspectos: la difusión exitosa de contaminantes en sus canales y la distancia adecuada para la interacción.

Para la eliminación de los colorantes orgánicos contaminantes, los EOC también mostraron un gran potencial. Se informó de que la poliimida EOC funcionalizada con triazina podía adsorbir eficazmente los colorantes orgánicos (p. ej., azul de metileno (PB), rhodamina B (RB) y rojo congo (CR)) (Qiao et al. 2012). Se registró una capacidad de adsorción satisfactoria de 1691 mg de PB/g por encima del peso de los EOC (TS-EOC-1). Sobre la

base de los resultados experimentales y de simulaciones de silicio, la extraordinaria capacidad de adsorción contribuyó al efecto de tamaño de poro intrínseco de los adsorbentes y al tamaño de los adsorbatos (Qiao et al. 2012).

Los EOC 3D cristalinos basados en las unidades b-ciclodextrina (b-CD) se sintetizaron con éxito y se aplicaron para la eliminación adsorptiva de micropollutantes polares (Wang, Wei y Feng 2018). El reconocimiento molecular específico de b-ciclodextrina fue heredado por b-CD EOC, que mostraron una gran selectividad de adsorción hacia el bisfenol A, 4-nonil fenol, (S)-naproxeno, y Rhodamina B.

Se notificó la eliminación adsorciva de las sustancias alquílicas per- y polis fluoradas (PFAS) en EOC ligados a la imina con densidades variables de aminas primarias (Ji et al. 2018). Los resultados mostraron que los EOC de imina parcialmente funcionalizados (20%-28%) presentaron la eliminación más alta y rápida, lo que indica que las superficies hidrofóbicas y el grupo polar pueden trabajar juntos para la eliminación del perfluoro-2-propoxipropionato de amonio (Gen X). Los EOC con 28% de amina mostraron una capacidad de adsorción máxima de unos 200 mg/g para la Gen X. Estos EOC también superaron al carbón activado granulado/en polvo (Ji et al. 2018) en la adsorción de la Gen X y 12 tipos de PFAS.

Los EOC magnéticos de núcleo se construyeron para la eliminación de la adsorción de sustancias químicas que perturban el sistema endocrino a partir de soluciones acuosas (Li, Yang, Yang y Yan 2017). El núcleo magnético (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dotó a los compuestos de una buena capacidad de separación magnética y el centro para el crecimiento de los EOC. La adsorción de bisfenol A y bisfenol AF a partir de soluciones acuosas por los EOC escaparate resultó ser un proceso rápido (5 minutos para el equilibrio), termodinámicamente espontáneo, y menos pH/ sal que afecta el proceso. La unión de hidrógeno y la interacción  $\pi$ - $\pi$  se consideraron responsables de la

eliminación eficiente del bisfenol A ( $q_m = 160.6 \text{ mg/g}$ ) y del bisfenol AF ( $q_m = 236.6 \text{ mg/g}$ ).

Se notificó la eliminación eficiente del contaminante farmacéutico (ibuprofeno) sobre otros productos farmacéuticos hidrófilos mediante EOC con flúor en condiciones neutras/ácidas (Mellah et al. 2018). Se observó una capacidad de equilibrio de adsorción de 119 mg/g en el tiempo de equilibrio de 120 min. Además, los CO<sub>2</sub> gastados podrían regenerarse mediante isopropanol. El método DFT y la simulación de la dinámica molecular (Hashemzadeh y Heidar 2016) podrían utilizarse para el estudio posterior del mecanismo de adsorción entre los productos farmacéuticos y los EOC.

Se fabricaron dos tipos de espuma a base de EOC para la eliminación de contaminantes orgánicos. Para la eliminación de disolventes y aceites orgánicos, los EOC hidrofóbicos in situ integrados con espuma de melamina, denominada EOC-VF@foam (Fig. 5b), muestran un potencial extremo de que se haya registrado más de 67 veces la capacidad de adsorción sobre su propio peso (Sun, Aguila, Perman, et al. 2018). Recientemente, se ha utilizado espuma de EOC preparada mediante tecnología de espuma de gas para la eliminación adsorptiva de diversos contaminantes (Karak et al. 2019). Esta arquitectura 3D decorada por EOC 2D mostró estructuras de poros interconectados masivos y defectos superficiales (Fig. 5a), que facilitan la rápida adsorción dentro de 10 s. Su eficiencia de eliminación hacia diversos contaminantes, incluido en la Tabla 2. Este estudio indicó el gran potencial de la espuma de EOC en el tratamiento del agua, teniendo en cuenta su propiedad de rápida adsorción y reutilización.

| Adsorbentes | Adsorbatos           | Tiempo de<br>equilibrio de<br>adsorción (min) | Capacidad de<br>adsorción<br>(mg/g) | Mecanismo de adsorción       | Referencias    |
|-------------|----------------------|---|-------------------------------------|------------------------------|----------------|
| EOC1        | Fosfato de trifenilo | 12 h  | EOC1: 86.1                          | Efecto de tamaño de poro,    | (Wang, Wei     |
| EOC2        |                      |   | EOC2:387.2                          | interacción hidrofóbica e    | et al. 2018)   |
| EOC3        |                      |   | EOC3:371.2                          | interacción π- π             |                |
| TS-COF-1    | Azul de metileno     | 600 min                                       | AM: 1691                            | Efecto intrínseco del tamaño | (Qiao et al.   |
|             | (AM)                 |   | RB: 625                             | de los poros de los          | 2012)          |
|             | Rodidamina B (RB)    |   | RC: 319                             | adsorbentes y el tamaño de   |                |
|             | Rojo de Congo (RC)   |   |                                     | los adsorbatos               |                |
| TpPa-2-foam | Bisfenol A           | < 10 s  | MB: 108 mg/g                        | Los defectos superficiales y | (Karak et al.  |
|             | Varios colorantes    |   | Eficiencia de                       | las estructuras de poros     | 2019)          |
|             | permanganato de      |   | eliminación del                     | interconectadas, así como la |                |
|             | potasio              |   | 99% para                            | difusión de contaminantes a  |                |
|             | Decabromodifenilo    |   | todos los                           | través del canal de poros de |                |
|             | éter                 |   | contaminantes                       | los EOC                      |                |
| EOC-        | Nitrobenceno         | 5 s   | Aceite diverso:                     | Súper hidrofobicidad de los  | (Sun, Aguila,  |
| VF@foam     | Varios aceites       |   | 67-142 g/g                          | EOC                          | Perman, et al. |
|             | Arsenazo III         |   |                                     |                              | 2018)          |

Tabla № 3. Comportamiento de adsorción de los EOC hacia diferentes contaminantes orgánicos tóxicos.

| Adsorbentes                          | Adsorbatos       | Tiempo de<br>equilibrio de<br>adsorción (min) | Capacidad de<br>adsorción<br>(mg/g) | Mecanismo de adsorción       | Referencias      |
|--------------------------------------|------------------|---|-------------------------------------|------------------------------|------------------|
| b-CD EOC                             | Bisfenol A       | < 10 min                                      | Bisfenol A: 20                      | Inclusiones hidrofóbicas 1:1 | (Fu et al. 2018) |
|                                      | Acridina naranja |   | Naranja                             | formadas entre la cavidad de |                  |
|                                      | Ibuprofeno RB    |   | acridina: 2,8                       | la CD y adsorbatos           |                  |
|                                      |                  |   | Ibuprofeno: 17                      |                              |                  |
| X%[NH <sub>2</sub> ] -               | Gen X            | < 30 min                                      | 28%[NH <sub>2</sub> ] -             | Trabajo combinado de         | (Ji et al. 2018) |
| EOC                                  |                  |   | EOC: 200                            | superficies hidrofóbicas y   |                  |
|                                      |                  |   | 100[NH <sub>2</sub> ] -             | grupo polar                  |                  |
|                                      |                  |   | EOC: 130                            |                              |                  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TpB  | Bisfenol A       | 5 min   | Bisfenol A:                         | Enlace de hidrógeno e        | (Li, Yang, Yang  |
| D                                    | Bisfenol AF      |   | 160,6                               | interacción π - π            | y Yan 2017)      |
|                                      |                  |   | Bisfenol AF:                        |                              |                  |
|                                      |                  |   | 236,6                               |                              |                  |
| TpBD-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Ibuprofeno       | 120 min                                       | 119                                 | -                            | (Hashemzadeh     |
|                                      |                  |   |                                     |                              | y Heidar 2016)   |
| HcOPs                                | Ciprofloxacina   | 6 h   | Ciprofloxacina:                     | Porosidad perforada          | (Li, Zhuoran     |
|                                      | Norfloxacina     |   | 6.13-8.47                           | Interacción electrostática   | et al. 2018)     |
|                                      |                  |   | Norfloxacina:                       | Interacción hidrófoba        |                  |
|                                      |                  |   | 6.89-9.87                           | Unión de hidrógeno           |                  |
|                                      |                  |   |                                     | Apilamiento π - π EDA        |                  |

### Adsorción de gas

Inspirados por la capacidad de adsorción benigna de gas de los armazones orgánicos metálicos (AOM), los EOC con características de alta porosidad (p. ej., 4210 m<sup>2</sup>/g de superficie BET para EOC-103 (Knighten et al. 2007)) y baja densidad (p. ej., 0,17 g/cm<sup>3</sup> para EOC-108 (Knighten et al. 2007)) también se han evaluado para la adsorción de gas, y mostró un gran potencial de adsorción de contaminantes volátiles (p. ej., yodo volátil) y de almacenamiento de productos de gas de combustión (p. ej., CO<sub>2</sub>).

La exploración de los EOC como adsorbentes de gas se lleva a cabo en dos aspectos: cálculo teórico y estudio experimental. El primero es útil para guiar el diseño/construcción racional de EOC con un rendimiento mejorado, junto con la explicación del mecanismo de sorción. Este último es la verificación del rendimiento del material y los resultados teóricos de predicción. Ambos métodos han revelado el gran potencial de los EOC como materiales excepcionales de almacenamiento de gas (Han et al. 2008).

#### - Adsorción de contaminantes volátiles

En el caso de los contaminantes volátiles, se prestó más atención a los radios nucleidos volátiles (p. ej., el yodo), que son contaminantes ambientales muy preocupantes.

Se llevó a cabo un estudio de cribado computacional a gran escala de 187 tipos de EOC sobre la adsorción de l<sub>2</sub> gaseoso y CH<sub>3</sub>I en las condiciones de 423 K y 1 bar (Lan et al. 2017). El resultado simulado mostró que el 3D-EOCs era súper que el de 2D-EOCs en la tapa de l<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>I. Entre estos EOCs, 3D-Py-EOC (Fig. 5d) y EOC-103 (Fig. 5c) mostraron la captura l<sub>2</sub> más alta de 16.7 g/g y captura CH<sub>3</sub>I de 2.8 g/g, respectivamente. En comparación con otros EOCs, los 3D-EOCs con un tamaño de poro de 0,9 nm mostraron una capacidad de adsorción mucho mayor. Se observó la relación de interacción intermolecular entre l<sub>2</sub> y la fracción de vacío EOCs, pero no se observó ninguna relación monótona entre CH<sub>3</sub>I y EOCs.

Figura Nº 6. Fotografía de (a) TpPa-2-foam y su estructura 3D; (b) fotografía de EOC-VF@foam inmerso en agua; Configuraciones de adsorción de (c) CH<sub>3</sub>I en EOC-103 y (d) I<sub>2</sub> en 3D-Py-EOC, (C: gris; H: blanco; N: azul; Si: amarillo, I<sub>2</sub>: esferas violetas); (e) la estructura de EOCs recién diseñados (3D-Py-EOC-TANM).



Extraído de: Karak et al. (2019); Q. Sun, Aguila, Perman, et al. (2018); y (c) y (d) de Lan et al. (2017) respectivamente.

Considerando que la mayoría de las investigaciones construyeron estructuras porosas con poros enredados y un entorno poroso específico para aumentar su capacidad de captura de yodo, el grupo de investigación de Jiang abandonó esta noción, construyó EOC 2D de canal abierto 1D sin sitios de unión específicos, y dio a conocer el mecanismo detrás de la extremadamente alta capacidad de adsorción de

yodo (Fig. 6a) (Wang, Ping et al. 2018). Independientemente de la topología de los poros (p. ej., hexagonal, tetragonal o trigonal) y del tamaño de los poros (p. ej., microporoso o mesoporo), casi el 100% de la ocupación del espacio de los poros por el yodo correspondió a las altas capacidades de captura de los EOC canalizados de 1D, que eran casi iguales a sus valores teóricos. En otras palabras, se encontró que el volumen de poros determinaba la capacidad de adsorción de los EOC hacia el yodo. En comparación con otras estructuras porosas, los EOC preparados mostraron una captura excepcional de yodo, como se muestra en la Fig. 6b, implicando el gran potencial y superioridad de los EOC en la eliminación adsorptiva de los vapores coagulantes.

### - Captura de CO<sub>2</sub>

Para mitigar los dilemas ambientales, la captura de CO<sub>2</sub> ha despertado gran interés, se ha demostrado que los EOC son buenos candidatos para regular el límite máximo de CO<sub>2</sub>. (Wang y Zhuang 2019)

El entorno poroso específico compuesto por varios grupos funcionales en los EOC es bueno para la captura de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 6c, los EOC 2D funcionalizados con ácido carboxílico ([HO<sub>2</sub>-C]<sub>X%</sub>-H<sub>2</sub>P-EOC, x variaron del 25% al 100%), que se prepararon mediante la modificación posterior de la pared del canal de [HO]100%-H<sub>2</sub>P-EOC, mostraron una gran mejora en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, reutilización y selectividad (Huang et al. 2015). El aumento del rendimiento de adsorción se atribuyó a las unidades de injerto de ácido carboxílico. Además de los grupos de ácido carboxílico, el enlazador de aminas terciarias también fue eficaz para aumentar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los EOC (Wang y Zhuang 2019). Mientras tanto, este efecto también se mostró de una manera parcial compensado por la reducción de la superficie y el agua fuertemente retenida en los poros (Huang et al. 2015). Figura № 7. (a) Ilustración gráfica de I<sub>2</sub> en los EOCs canalizados 1D; (b) capacidades de adsorción de yodo de los EOCs canalizados 1D (barras rojas) vs. otros adsorbentes diferentes (barras azules); (c) Ilustración gráfica de la formación de [OH]<sub>X%</sub>-H<sub>2</sub>P-EOCs y [HO<sub>2</sub>C]100%-H<sub>2</sub>P-EOCs.



Extraído de: P. Wang et al. (2018); Huang, Chen, et al. (2015); P. Wang et al. (2018) respectivamente.

## 4.2. Membranas de filtración

Los nano dimensionados (1-2 nm), ordenados y los canales de poro sintonizables de los EOC las hacen prometedoras alternativas de construcción de materiales de membrana para la separación. En comparación con las membranas convencionales compuestas de polímeros amorfos, las membranas basadas en EOC con estos canales de poro únicos pueden mejorar en gran medida su permeabilidad y selectividad en el tratamiento de agua y la separación de gases. Sin embargo, el estudio sobre las membranas de separación a base de EOC aún está en su infancia, lejos de su aplicación industrial.

Se han adoptado varias estrategias para fabricar membranas basadas en EOC. Dado que los EOC suelen fabricarse en polvo, las membranas compuestas a base de EOC pueden fabricarse incorporando polvo de EOC en una matriz de polímeros (Xu et al. 2017) o haciéndolas crecer sobre soportes (Valentino et al. 2017). Sin embargo, el efecto de cobertura de los polímeros, el escaso crecimiento del cristal y la escasa adherencia de los EOC al soporte puede perjudicar el rendimiento de separación de las membranas basadas en los EOC (Valentino et al. 2017). Además, es menos probable que alinee firmemente los canales porosos de los EOC en polvo 2D en la dirección vertical a la superficie de la membrana para el tamizado de moléculas/iones específicos. Recientemente, la película autoportante EOC fue fabricada por polimerización interfacial o métodos de fundición de cuchillos y horneado. Estas películas de EOC fueron intercaladas por materiales porosos como membranas de ensamblaje para el tamizado de moléculas. Además, se notificó la exfoliación de EOC en sus nano-hojas mediante la intercalación n-BuLi para mejorar su compatibilidad con la interfaz de la matriz de alcohol polivinílico (Mu et al. 2019). Recientemente, se revisaron varios métodos para la fabricación de películas delgadas de EOC (Wang, Han et al. 2019).

### Tratamiento de aguas

Hoy en día, la tecnología de separación basada en membranas (p. ej., microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa) ha sido una opción comercial importante en el tratamiento del agua debido a su bajo costo, alta eficiencia y facilidad de operación. Los materiales de membrana basados en EOCs desarrollados recientemente también han atraído gran atención en este campo. Los estudios teóricos han revelado el gran potencial de los EOC en la desalinización [19]. Varios intentos exitosos también demostraron su viabilidad como membranas filtrantes en el tratamiento del

agua (Dey et al. 2017; Wang et al. 2017; Yang et al. 2016; Wang, Rui et al. 2018).

Los EOC 3D (SNW-1) se incorporaron a la capa de poliamida (PA) de la membrana mediante polimerización interfacial (Wang et al. 2017). La adición de EOCs con abundantes grupos de aminas secundarias en membranas a través de enlaces covalentes modificó la hidrofilicidad y estabilidad de las membranas. Además, se observó un mejor rendimiento de la desalinización, por ejemplo, un mayor flujo de agua pura (de 100 m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> MPa<sup>-1</sup> a 192,5 L m<sup>-</sup> <sup>2</sup> h<sup>-1</sup> MPa<sup>-1</sup>) sin sacrificar la capacidad de rechazo de la sal (>80%) y una estabilidad de funcionamiento a largo plazo después de la modificación. Esto se atribuyó en gran medida a la presencia de SNW-1 con alta porosidad y tamaño de poro adecuado, que proporcionó más vías para el transporte por agua. Del mismo modo, SNW-1 se inmovilizó asimétricamente en matrices de alginato para la hidratación del etanol mediante la destilación de membranas en otro informe (Yang et al. 2016). Las membranas híbridas con EOCs incorporados (tamaño de poro 5 Å) eran adecuadas para la transferencia y el reconocimiento de moléculas de agua (2,6 Å), dando lugar a un alto flujo de permeabilidad (2397 g/( $m^2$  h)) y factor de separación (1293) en las condiciones de funcionamiento dadas (Yang et al. 2016).

La membrana compuesta a base de EOC se desarrolló mediante la cristalización directa de EOCs en sustratos de polisulfona (PSF) para evitar el ensamblaje de membranas (Wang, Rui et al. 2018). La membrana EOC/PSF preparada mostró una alta permeancia al agua (~50 Lm<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>) y tasas de rechazo estables a diferentes moléculas de colorante (>95%), así como una buena estabilidad a largo plazo incluso en condiciones de alta acidez/base.

Las membranas EOC autoportantes con los méritos de continuo, flexible y libre de defectos internos fueron fabricadas por fundición y horneando, los precursores moleculares a alta temperatura para aplicaciones de nanofiltración (Kandambeth et al. 2017). La observación de las microestructuras de los productos en diferentes etapas de fabricación reveló el crecimiento de fibras de EOCs en capas ensambladas. Además, el grosor de las membranas de EOC se podía manipular fácilmente de 200 µm a 700 µm. Estas membranas estables de EOC pueden utilizarse en condiciones extremas (p. ej., ácidos minerales y disolventes orgánicos). Con canales porosos precisos, las membranas EOC preparadas (M-TpBD y M-TpTD) presentaban un alto flujo de disolvente, junto con un alto rechazo de diversos contaminantes orgánicos y bacterias cuya dimensión molecular >1 nm (Fig. 7a). También se encontró que el flujo de disolvente y su peso molecular estaban correlacionados negativamente. Las membranas EOC preparadas mantuvieron la estabilidad cristalina durante una permeación de disolvente a largo plazo y aplicaron presión de 0,5 a 1,5 bar.

Las películas delgadas de EOC cristalino con espesor de ~50 a 200 nm se produjeron mediante una estrategia de cristalización interfacial en una interfaz agua/orgánica (Fig. 7c), y se intercalaron entre dos capas de tejido de poliéster para la aplicación de nanofiltración (Dey et al. 2017). El escaparate resultante presentó una buena permeancia hacia solventes orgánicos proticos/aprotic (p.ej. acetonitrilo: 339 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>) sobre una operación constante (24 h) sin defectos de estructura interna observados. Una capa de EOC más delgada llevó a valores de flujo más altos, pero comprometería su resistencia mecánica. Su aplicación para la separación de las moléculas de colorantes de las soluciones acuosas también presentó un alto rechazo selectivo de la fucsina ácida (AF) de la mezcla debido al efecto de cribado de tamaño (Fig. 7b). En el mismo período, el uso de la reacción de cristalización interfacial para fabricar películas auto estables de EOC unidas a la imina (Fig. 7d), cuyo espesor puede controlarse hasta 2,5 nm mediante el cambio de las concentraciones de monómeros, también fueron reportados por otro grupo de investigación, y la membrana de EOC preparada se integró en membranas de nanofiltración para el rechazo de Rodamina-WT y mostró una eficiencia de rechazo del 91% (Matsumoto et al. 2018).

Para perfeccionar el rendimiento de separación de las membranas EOC, es decir, para mejorar su resistencia mecánica, se adoptó una estrategia de montaje de dimensiones mixtas para combinar nanofibras de celulosa 1D (FNC) con EOC 2D (Matsumoto et al. 2018). Se logró un mayor rendimiento de separación en la deshidratación de alcohol (p. ej., factor de separación de 3876 para la deshidratación de n-butanol) y rechazo de sal/colorante, así como una mejor resistencia mecánica debido a la interacción múltiple (fig. 8a).

Figura № 8. Representaciones esquemáticas de la separación selectiva a través de la estructura de poros ordenada de (a) película delgada M-TpBD y
(b) Tp-Bpy; ilustración del proceso de cristalización interfacial utilizado para sintetizar la película delgada (c) Tp-Bpy (la capa inferior incolora es el aldehído en solución de diclorometano, la capa azul contiene solo agua como solución espaciadora, y la capa superior amarilla es la solución acuosa de Bpy amine-PTSA) y (d) TAPB-PDA EOC.



Se fabricó una membrana híbrida GO/EOC-1 y se la probó para la separación sal/colorantes, terminando con más de 310 L m<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> MPa<sup>-1</sup> de permeación al agua y >99% de rechazo de colorantes solubles en agua, pero <12% de rechazo de sales iónicas (Zhang et al. 2019). Como se muestra en la Fig. 8b, el efecto de tamizado de tamaño físico derivado del tamaño de abertura de EOC-1 (1.5 nm) y el espaciado entre capas de GO (0.33 nm) explicaron su alto rendimiento de permeación al agua y rechazo del tinte.

Este estudio reveló la viabilidad de la membrana híbrida basada en EOCs para el tratamiento del agua.

Se realizó el estudio sobre la influencia de la forma de apilamiento de las nano hojas TpPa-1 y el número de monocapas apiladas en el rechazo de iones y el transporte por agua (Zhou et al. 2019). Se desarrolló un modelo de dinámica molecular sin equilibrio teniendo en cuenta las resistencias interiores e interfaciales para el transporte de agua para ilustrar el comportamiento de desalinización de las nano hojas TpPa-1. Se encontró que la moda offset-eclipsada redujo su tamaño de poro de ~1,58 nm (moda plena) a ~0,89 nm, pero aumentó sus rechazos de iones a expensas de la permeancia del agua. Además, el creciente número de apilamiento de ambas modas resulta en una menor permeancia al agua, pero mayores rechazos de iones debido a una mayor resistencia al transporte. 25 nano-láminas en capas offset-eclipsadas TpPa-1 demostraron un rendimiento mucho mejor que el de las membranas de nanofiltración comerciales.

Figura Nº 9. Ilustraciones gráficas de (a) el comportamiento de transporte de moléculas líquidas a través de la membrana TpTGCI@CNFs-5/PAN; y (b) mecanismo de tamizado molecular a través de membranas GO/ EOC-1; el mecanismo fotocatalítico de (c) producción de H<sub>2</sub> (d) reducción de CO<sub>2</sub> en

ácido fórmico.



#### Separación de gases

La membrana basada en EOCs también mostró un gran potencial en la separación de gases. Varios EOC con diferentes tamaños de poros y enlaces se han explorado como rellenos en las membranas de matriz mixta. La naturaleza instintiva de los rellenos EOC es similar a las matrices de polímeros, lo que es bueno para la afinidad entre la fase de relleno disperso y la fase de matriz de polímero continuo. Los EOC como rellenos en los materiales de membrana mostraron un efecto sinérgico con la matriz del polímero, resultando el compuesto con una mayor selectividad y permeabilidad.

Los porcentajes de carga de EOCs en las membranas de matriz mixta tienen un gran efecto en su rendimiento de separación. Una pequeña cantidad de carga de EOCs puede mejorar su rendimiento debido a la contribución de canales bien distribuidos. Sin embargo, un exceso de EOCs en las membranas puede hacer que las vías de transporte de gas tortuosas, lo que puede explicar su degradación de rendimiento. Por ejemplo, las membranas sintetizadas con rellenos de 0,4% en peso de EOC-5 mostraron la permeabilidad óptima al CO<sub>2</sub> y selectividad al CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, en comparación con otras membranas de EOC-5/Pebax con diferentes porcentajes de mezcla (Duan et al. 2019).

La membrana de matriz mixta compuesta de azina-enlazado EOC (AEOC-1) como rellenos, los polímeros de soporte se fabricaron para la separación de CO<sub>2</sub>/ CH<sub>2</sub>. Se observó un aumento de más del doble de la permeabilidad al CO<sub>2</sub> y una ligera mayor selectividad tras la carga con un 16% de AEOC-1 en peso (Shan et al. 2016). Este estudio indica el buen potencial de los EOC en la membrana de matriz mixta para la separación de gases.

Dos nano-hojas/monocapa CO<sub>2</sub> estables al agua con diferentes tamaños de poro (NUS-2: 0,8 nm; NUS-3: 1,8 nm) se incorporaron en polímeros comerciales para la separación de gases, respectivamente. Debido a la

buena compatibilidad entre los rellenos y las matrices poliméricas, las membranas preparadas mostraron estructuras libres de defectos y presentaron una mayor permeabilidad al gas. Además, se infirió que el menor tamaño de poro de NUS-2 en la membrana aumentó su afinidad al CO<sub>2</sub>. Implicaba la importancia del tamaño de los poros de los EOC en la separación del gas (Kang et al. 2016). En otro estudio, dos EOC estables de diferentes tamaños de poro (TpPa-1: 1,8 nm; TpBD: 2,4 nm) se incorporaron homogéneamente a la matriz PBI-Bul, respectivamente, y ambos mostraron un aumento de siete veces en la permeabilidad del gas en relación con las membranas poliméricas puras (Biswal et al. 2016). Se dedujo que el tamaño de poro más grande de TpBD contribuyó significativamente a la permeabilidad con sólo una pequeña desviación en la selectividad.

Además de los EOC puros como rellenos, los híbridos MOF@EOCs también se han utilizado para aumentar el rendimiento de separación de gases de la membrana como rellenos de la matriz mixta (Cheng et al. 2019). La capa de EOCs TpPa-1 aumentó la compatibilidad entre rellenos y matrices poliméricas, dando como resultado una textura homogénea. Se logró un aumento de 48% de permeabilidad al CO<sub>2</sub> y 79% de selectividad al CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en sólo 5% en peso de membrana de matriz mixta MOF@EOC con relación a las membranas PSf puras.

## 4.3. Catalizadores

En el medio de la protección del ámbito ambiental, los catalizadores basados en EOC se utilizan generalmente en la fotocatálisis o reacción electrocatalítica para la conversión de energía limpia (p. ej., reducción de CO<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub>) o la degradación de contaminantes.

Para aumentar la actividad catalítica, los catalizadores basados en EOC se pueden construir en muchas formas. Para los EOC libres de metal (Yadav et al. 2016), su actividad catalítica puede estar relacionada con los heteroátomos (por ejemplo, N, P y S) de las fracciones funcionales en su estructura. Además, la mayoría de los EOC con estructuras conjugadas con π presentan un comportamiento semiconductor debido a los conjugados πelectrones en el plano y al transporte de carga axial en la dirección de apilamiento, lo que hace que los EOC sean fotocatalizadores prometedores para la recogida de luz y la transmisión de carga; en el caso de los EOC que contienen metales, son normalmente los iones metálicos de la estructura macrocíclica los que desempeñan el papel de catálisis (Su et al. 2018); en el caso del sistema híbrido, el efecto sinérgico entre los EOC y los materiales de soporte conductores (p. ej., grafeno y nanotubo de carbono) aumenta las actividades catalíticas. Además, también se ha informado de que la carbonización de EOC mejora su conductividad eléctrica (Hu et al. 2019).

La conversión de energía limpia (p. ej., reducción de CO<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub>) con la ayuda de catalizadores basados en EOCs es otra aplicación ambiental prometedora de EOCs (Wang, Xiaoyan et al. 2018; Jin et al. 2019; He, Geng y Jiang 2019). Muchas críticas mostraron buenos resúmenes (Zhang, Yang y Bao 2019; Ding et al. 2019; Babu, Bai y Rajeswara Rao 2019; Sun, Aguila, Perman, et al. 2018). Entre los diversos EOC, los marcos de triazina covalente atraen más atención debido a sus estructuras robustas y ricas en nitrógeno.

En el proceso foto catalítico o electrocatalítico se han utilizado diversos catalizadores basados en EOC para la reducción de CO<sub>2</sub> en CO o para la producción de combustible H<sub>2</sub> a través de la división en agua. Además del CO, también es posible reducir el CO<sub>2</sub> a otros productos de alto valor añadido. Por ejemplo, se utilizó una película flexible covalente basada en triazina como fotocatalizador para la reducción de CO<sub>2</sub> en ácido fórmico (Fig. 8d) (Yadav et al. 2016). La alta actividad catalítica de 2D ETC debe ser debido a la brecha de banda adecuada, su buena capacidad de captación de luz visible, y los canales de electrones  $\pi$  altamente ordenados.

Se compararon las actividades electrocatalíticas de diferentes estructuras de triazina covalente (ETC) de carga de metales en reducción electroquímica

del CO<sub>2</sub>, incluyendo Cu, Co y Ni coordinadas en los sitios ofrecidos por unidades de piridina (Su et al. 2018). Se identificó a Ni-ETC como el mejor en comparación con otras estructuras de metal-ETC y metal-porfirina. El cálculo teórico implicó la contribución de la baja coordinación de la estructura del ETC en el desempeño mejorado. También se informó de una estrategia similar de carga de metales. Los EOC que comprenden porfirinas de cobalto también mostraron una buena actividad de reducción electroquímica acuosa de CO<sub>2</sub> a CO, con una eficiencia faradaica del 90% en determinadas condiciones (Lin et al. 2015).

Se notificaron ETC con sitios activos ricos en distribución atómica y de alta densidad (NiN<sub>4</sub>) para una reacción eficiente de reducción de CO<sub>2</sub> (Lu et al. 2019). El electrocatalizador preparado (NiPor-ETC) mostró una estabilidad a largo plazo y una alta selectividad hacia la reducción de CO<sub>2</sub> al CO con la eficiencia faradaica de >90% en determinadas condiciones (=0.6 V a =0.9 V). El cálculo implicaba que la mejora del rendimiento debería deberse a la reducción de las barreras energéticas cinéticas en los sitios activos (\*transición de CO<sub>2</sub> a \*COOH).

También se han construido catalizadores basados en EOCs para la división de agua para la producción de combustible H<sub>2</sub>. Hasta ahora, los catalizadores de última generación para la reacción de la división de agua son metales, especialmente metales nobles (p.ej. Pt). Una combinación de Pt y EOCs para la fotocatálisis de la evolución del H<sub>2</sub> bajo luz visible mostró una tasa de producción estable de H<sub>2</sub> de 230  $\mu$ mmol/(h g) (Thote et al. 2014). Además, se logró una producción de 3678  $\mu$ mmol/(h g) de H<sub>2</sub> utilizando el híbrido CdS-EOC como prototipo de fotocatalizador (Thote et al. 2014).

En la práctica, los catalizadores a base de metales no preciosos son más apreciados debido a su bajo costo, Banerjee, et al. (2017) fabricaron EOCs de carga de cobalentes para la evolución del hidrógeno en presencia de trietanolamina (TEOA) donante (Fig. 8c). Se identificó la tasa de evolución de 782 µmol H<sub>2</sub>/g. En este sistema, el electrón de la esfera exterior fue

transferido de los EOCs a los co-catalizadores, seguido por una vía mono metálica de generación de H<sub>2</sub>. Este estudio exploró la mejora de la eficiencia de la evolución del H<sub>2</sub> mediante la optimización de la vía de transferencia de electrones entre los EOCs y los co-catalizadores.

Además, se notificaron los primeros EOC sin metales ni funcionalidades moleculares heteronucleares para la generación fotocatalítica de hidrógeno, y se comprobó que los EOC basados en diacetileno superaban a los EOC basados en acetileno en actividad catalítica (Pachfule et al. 2018).

Se comprobó que el ajuste del contenido de nitrógeno era posible y eficaz para mejorar la capacidad de evolución fotocatalítica del hidrógeno de los EOC de aritrifeniazina (Nx-EOCs) (Vyas et al. 2015). Un aumento gradual del N% del anillo aromático central puede conducir a una mayor evolución del hidrógeno debido a la variación electrónica y estéril (Vyas et al. 2015). Esta estrategia se amplió a un EOC basado en piridina, y la compleja interacción entre extrínseco e intrínseco se explicó utilizando la energía de estabilización de aniones radicales verticales y la flexibilidad conformacional del precursor PTP-EOC (Haase et al. 2017).

## Degradación de contaminantes

El estudio de los catalizadores basados en EOC para la degradación de los contaminantes está todavía en sus inicios. El primer catalizador basado en EOC (Pd/EOC-LZU1) para la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura se notificó en 2011 (Ding et al. 2011). Hasta la fecha, sólo hay unos pocos ejemplos de catalizadores basados en EOC para la degradación de contaminantes (Lv et al. 2019; Zhu et al. 2017).

Se estudió la degradación fotocatalítica del fenol y el tinte de naranja de metilo por los EOC TpMA, este EOC fue preparado por método mecanoquímico a temperatura ambiente, y su condición sintética óptima también fue estudiada. Diferentes cantidades de disolventes/catalizadores

añadidos durante el proceso de molienda de bolas dieron lugar a dos morfologías de EOC. La estructura tipo cinta se encontró más eficiente que la estructura en forma de hilo en el transporte de carga. La estructura similar a una cinta mostró notables actividades fotocatalíticas hacia la degradación del fenol por la luz visible y presentó una buena reutilización (Lv et al. 2019).

Se estudió la degradación fotocatalítica de clorhidrato de tetraciclina y ciprofloxacina. Para aumentar la actividad fotocatalítica, las nanoescamas de BiOBr se acoplaron a 3D EOC (ETC-3D) por precipitación. El 2% en peso del dopaje ETC-3D en el compuesto presentó la mayor actividad fotocatalítica hacia los contaminantes bajo luz visible. El O<sub>2</sub><sup>-</sup> fue confirmado como la principal especie radical mediante experimentos de captura. El aumento de la actividad fotocatalítica tras el dopaje de ETC 3D puede deberse al efecto sinérgico de la ampliación del rango de adsorción óptica, a los pares de agujeros de electrones fotogenerados y a la adsorción y transferencia aceleradas de moléculas antibióticas (Zhu et al. 2017).

# V. CONCLUSIONES

El estudio sobre los EOC se encuentra todavía en su fase inicial, pero su gran potencial en la remediación ambiental se ha observado gradualmente. Los últimos años han sido testigos del informe de los primeros EOC, el desarrollo de EOC estables y luminiscentes, y la maduración gradual de sus métodos sintéticos y funcionales. Estos logros allanan sus caminos a aplicaciones versátiles, especialmente la remediación ambiental.

Los EOC estables desempeñan funciones versátiles en la rehabilitación del medio ambiente. Demuestran ser buenos adsorbentes, membranas filtrantes, quimio sensores y catalizadores para la eliminación de contaminantes/gases adsorptivos, la separación de membranas, la detección selectiva y la degradación catalítica del agua/aire. Además, la utilización de cálculos de simulación basados en métodos de DFT para explorar la estructura de los EOC y su interacción con contaminantes/gases específicos se está haciendo cada vez más popular.

Como adsorbentes, los EOC presentan un buen rendimiento de adsorción hacia muchos iones metálicos pesados, radionucleidos y contaminantes orgánicos tóxicos de soluciones acuosas, así como algunos gases (p. ej., H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y yodo volátil). Su alta superficie y abundantes canales porosos son buenos para la rápida difusión de contaminantes en sus estructuras internas. Mientras que la introducción de grupos de afinidad por método ascendente o post sintético aumenta su afinidad y capacidad de adsorción hacia los iones metálicos específicos (p. ej., mercurio y iones uranilo). Las estructuras del esqueleto hidrofóbico de los EOC con tamaño de poro adaptable también los dotan de un buen rendimiento de adsorción hacia contaminantes orgánicos tóxicos a través del tamizado molecular, Hbonding, interacción  $\pi$ - $\pi$ , etc.

Como componente vital de la membrana del filtro, los EOC con los méritos de la estructura de poro nano ordenada podrían proporcionar pasajes selectivos para el tamizado de moléculas. Los EOC en polvo podrían utilizarse como rellenos en la capa activa de materiales de membrana; mientras que los EOC finos fabricados por polimerización interfacial sin defectos internos podrían ser insertados por soportes porosos como membranas de ensamblaje. La incorporación de EOC en la estructura de la membrana también afecta en gran medida la resistencia mecánica y las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas. Las membranas a base de EOC preparadas podrían utilizarse para el tratamiento de agua o la separación de gases para obtener un flujo de permeación y factor de separación más altos que las membranas convencionales.

Las características de luminiscencia de los EOC y su mejora/enfriamiento de luminiscencia con la combinación de iones/moléculas dirigidas hacen que los EOC prometan sensores químicos para la detección de muchos tipos de cationes, aniones y moléculas orgánicas. Sin embargo, debido a los limitados informes sobre EOC luminiscentes con estructura estable y alta eficiencia de las emisiones, la exploración de EOC luminiscentes como sensores químicos sigue siendo un largo camino por recorrer.

Los catalizadores basados en EOC también podrían utilizarse en la fotocatálisis o reacción electrocatalítica para la conversión de energía limpia (p. ej., reducción de CO<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub>) o la degradación de contaminantes. Se han fabricado diversos tipos de catalizadores a base de EOC, incluidos catalizadores libres de metales, heterometálicos e híbridos, para aumentar sus actividades catalíticas. En comparación con la conversión de energía limpia, la degradación de contaminantes con la ayuda de catalizadores basados en EOC fue menos reportada.

La historia de los materiales de EOC para el tratamiento del agua es de hace sólo unos años; las oportunidades para el futuro son vastas, y prosiguen los detallados estudios fundacionales previos. Queda mucho por aprender sobre las relaciones entre la estructura de EFC y el rendimiento/ propiedades. El mecanismo de adsorción iónica en los EFC, el desarrollo de sitios activos adaptados para la captura selectiva de iones, y el papel que desempeñan las partículas de EFC como nanofillers durante los procesos de separación aún necesitan una mayor investigación. Con un conocimiento más profundo de la relación entre el rendimiento y la estructura, se podrían diseñar y explorar efectivamente más materiales basados en EOC para el tratamiento del agua. Un espacio de aplicación estrechamente relacionado está en la tecnología de sensores, donde la selectividad de la adsorción también es primordial. Este es un tema maduro para la exploración adicional.

Las aplicaciones de COF en desalinización han comenzado recientemente. Los resultados computacionales apuntan a una enorme promesa, pero el uso práctico de los EOC como canales de tamizado ha sido limitado. Los métodos de postsíntesis pueden ser utilizados anclando grupos laterales en las paredes de poros interiores. Todavía hay una necesidad apremiante de membranas estables de EOC con alto rechazo de sal y relativamente alto flux.

# VI. RECOMENDACIONES

La exploración de las versátiles aplicaciones ambientales de los EOC aún está en su infancia y enfrenta grandes desafíos. Algunos desafíos y sugerencias fueron discutidos de la siguiente manera:

- 1. En primer lugar, hasta la fecha, la construcción de EOC funcionales con las características deseadas (p. ej., afinidad de adsorción, intacto, y luminiscencia) sigue siendo un trabajo difícil. Deberían hacerse más esfuerzos en el desarrollo de EOC funcionales para diversas aplicaciones ambientales. Actualmente, las partículas de EOC y su alineación desordenada suprimen grandemente su funcionamiento como membranas de filtración para el tratamiento del agua y la separación del gas. Las investigaciones futuras también deben darse en el desarrollo de la tecnología de película o membrana para la fabricación de materiales a base de EOC.
- 2. En segundo lugar, debido a la fase inicial de la investigación, las relaciones de estructura de las EOC siguen siendo inciertas. En base al conocimiento de las relaciones de las estructuras y desempeño, se deben realizar más estudios sobre los materiales funcionales de construcción basados en EOC y la exploración de sus aplicaciones ambientales.
- 3. En tercer lugar, hasta la fecha, el costo sintético de los materiales basados en EOC es relativamente caro, lo que dificulta su utilización práctica en la rehabilitación ambiental. Es muy de desear que se sigan desarrollando métodos sintéticos y funcionales para reducir sus costos sintéticos y para la producción a gran escala.
- 4. Por último, la evaluación del riesgo ambiental de los EOC aún no se ha incluido en la bibliografía pertinente. Con más atención a las aplicaciones ambientales de los EOC, su evaluación del riesgo ambiental debería hacerse en el futuro para evaluar su viabilidad en aplicaciones ambientales prácticas.

- AGUILERA EGUÍA, R., 2014. ¿Revisión sistemática, revisión narrativa o metaanálisis? *Rev Soc Esp Dolor* [en línea], vol. 21, no. 6, pp. 359-360. Disponible en: https://scielo.isciii.es/pdf/dolor/v21n6/10 carta.pdf.
- ALBACETE, P., LÓPEZ-MORENO, A., MENA-HERNANDO, S., PLATERO-PRATS, A.E., PÉREZ, E.M. y ZAMORA, F., 2019. Chemical sensing of water contaminants by a colloid of a fluorescent imine-linked covalent organic framework. *Chemical Communications* [en línea], vol. 55, no. 10, pp. 1382-1385. ISSN 1364548X. DOI 10.1039/c8cc08307j. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C8CC08307J.
- BAI, C., ZHANG, M., LI, B., ZHAO, X., ZHANG, S., WANG, L., LI, Y., ZHANG, J., MA, L. y LI, S., 2016. Modifiable diyne-based covalent organic framework: A versatile platform for in situ multipurpose functionalization. *RSC Advances* [en línea], vol. 6, no. 45, pp. 39150-39158. ISSN 20462069. DOI 10.1039/c6ra02842j. Disponible en: 10.1039/C6RA02842J.
- B.P.. B.P., CHANDRA, BISWAL, BISWAL, S., CHANDRA, S.. KANDAMBETH, S., KANDAMBETH, S., LUKOSE, B., LUKOSE, B., HEINE, T., HEINE, T., BANERJEE, R. y BANERJEE, R., 2013. Mechanochemical Synthesis of Chemically Stable Isoreticular Covalent Organic Frameworks. Journal of the American Chemical Society [en línea], vol. 135, no. 14, pp. 5328-5331. Disponible en: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja4017842%5Cnfile:///Users/ono kosuke/Documents/Papers2/Articles/2013/Biswal/Journal the of American Chemical Biswal-Society 2013 4.pdf%5Cnpapers2://publication/doi/10.1021/ja4017842.
- CHEN, X., ADDICOAT, M., IRLE, S., NAGAI, A. y JIANG, D., 2013. Control of crystallinity and porosity of covalent organic frameworks by managing interlayer interactions based on self-complementary πelectronic force. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 135, no. 2, pp. 546-549. ISSN 00027863. DOI 10.1021/ja3100319.

Disponible en: https://doi.org/10.1021/ja3100319.

- COLSON, J.W., WOLL, A.R., MUKHERJEE, A., LEVENDORF, M.P., SPITLER, E.L., SHIELDS, V.B., SPENCER, M.G., PARK, J. y DICHTEL, W.R., 2011. Oriented 2D Covalent Organic Framework Thin Films on Single-Layer Graphene. *Sciencemag* [en línea], no. April, pp. 228-232. DOI 10.1126/science.1202747. Disponible en: 10.1126/science.1202747.
- DA, H.J., YANG, C.X. y YAN, X.P., 2019. Cationic Covalent Organic Nanosheets for Rapid and Selective Capture of Perrhenate: An Analogue of Radioactive Pertechnetate from Aqueous Solution. *Environmental Science and Technology* [en línea], vol. 53, no. 9, pp. 5212-5220. ISSN 15205851. DOI 10.1021/acs.est.8b06244. Disponible en: https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06244.
- DALAPATI, S., JIN, E., ADDICOAT, M., HEINE, T. y JIANG, D., 2016. Highly emissive covalent organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 138, no. 18, pp. 5797-5800. ISSN 15205126. DOI 10.1021/jacs.6b02700. Disponible en: https://doi.org/10.1021/jacs.6b02700.
- DALAPATI, S., JIN, S., GAO, J., XU, Y., NAGAI, A. y JIANG, D., 2013. An azine-linked covalent organic framework. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 135, no. 46, pp. 17310-17313. ISSN 00027863. DOI 10.1021/ja4103293. Disponible en: https://doi.org/10.1021/ja4103293.
- DAS, S. y BEN, T., 2018. A [COF-300]-[UiO-66] composite membrane with remarkably high permeability and H2/CO2 separation selectivity. *Dalton Transactions* [en línea], vol. 47, no. 21, pp. 7206-7212. ISSN 14779234. DOI 10.1039/c8dt01353e. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C8DT01353E.
- DEY, K., PAL, M., ROUT, K.C., KUNJATTU, S.S., DAS, A., MUKHERJEE,
  R., KHARUL, U.K. y BANERJEE, R., 2017. Selective Molecular Separation by Interfacially Crystallized Covalent Organic Framework Thin Films. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 139, no. 37, pp. 13083-13091. ISSN 15205126. DOI

10.1021/jacs.7b06640.

en:

https://doi.org/10.1021/jacs.7b06640.

- DING, S.Y., DONG, M., WANG, Y.W., CHEN, Y.T., WANG, H.Z., SU, C.Y. y WANG, W., 2016. Thioether-Based Fluorescent Covalent Organic Framework for Selective Detection and Facile Removal of Mercury(II). *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 138, no. 9, pp. 3031-3037. ISSN 15205126. DOI 10.1021/jacs.5b10754. Disponible en: https://doi.org/10.1021/jacs.5b10754.
- DING, S.Y., GAO, J., WANG, Q., ZHANG, Y., SONG, W.G., SU, C.Y. y WANG, W., 2011. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction. *Journal* of the American Chemical Society [en línea], vol. 133, no. 49, pp. 19816-19822. ISSN 00027863. DOI 10.1021/ja206846p. Disponible en: https://doi.org/10.1021/ja206846p.
- DING, S.Y. y WANG, W., 2013. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications. *Chemical Society Reviews* [en línea], vol. 42, no. 2, pp. 548-568. ISSN 14604744. DOI 10.1039/c2cs35072f. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C2CS35072F.
- DONG, J., LI, X., PEH, S.B., YUAN, Y. Di, WANG, Y., JI, D., PENG, S., LIU, G., YING, S., YUAN, D., JIANG, J., RAMAKRISHNA, S. y ZHAO, D., 2019. Restriction of Molecular Rotors in Ultrathin Two-Dimensional Covalent Organic Framework Nanosheets for Sensing Signal Amplification. *Chemistry of Materials* [en línea], vol. 31, no. 1, pp. 146-160. ISSN 15205002. DOI 10.1021/acs.chemmater.8b03685. Disponible en: https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03685.
- FAN, H., GU, J., MENG, H., KNEBEL, A. y CARO, J., 2018. High-Flux Membranes Based on the Covalent Organic Framework COF-LZU1 for Selective Dye Separation by Nanofiltration. *Angewandte Chemie -International Edition* [en línea], vol. 57, no. 15, pp. 4083-4087. ISSN 15213773. DOI 10.1002/anie.201712816. Disponible en: 10.1002/anie.201712816.
- FAN, H., XIE, Y., LI, J., ZHANG, L., ZHENG, Q. y ZHANG, G., 2018. Ultrahigh selectivity COF-based membranes for biobutanol production.

*Journal of Materials Chemistry A* [en línea], vol. 6, no. 36, pp. 17602-17611. ISSN 20507496. DOI 10.1039/c8ta06902f. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C8TA06902F.

- FENG, X., DING, X. y JIANG, D., 2012. Covalent organic frameworks. *Chemical Society Reviews* [en línea], vol. 41, no. 18, pp. 6010-6022. ISSN 14604744. DOI 10.1039/c2cs35157a. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C2CS35157A.
- FU, Y., YU, W., ZHANG, W., HUANG, Q., YAN, J., PAN, C. y YU, G., 2018. Sulfur-rich covalent triazine polymer nanospheres for environmental mercury removal and detection. *Polymer Chemistry* [en línea], vol. 9, no. 30, pp. 4125-4131. ISSN 17599962. DOI 10.1039/c8py00419f. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C8PY00419F.
- FURUKAWA, H. y YAGHI, O.M., 2009. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 131, no. 25, pp. 8875-8883. ISSN 00027863. DOI 10.1021/ja9015765. Disponible en: https://doi.org/10.1021/ja9015765.
- HAN, S.S., FURUKAWA, H., YAGHI, O.M. y III, W.A.G., 2008. Covalent
  Organic Frameworks as Exceptional Hydrogen Storage Materials. *JACS Comunications* [en línea], vol. 105, pp. 11580-11581. DOI 10.1021/ja803247y. Disponible en: https://doi.org/10.1021/ja803247y.
- HASHEMZADEH, H. y HEIDAR, R., 2016. Covalent organic framework as smart and high efficient carrier for anticancer drug delivery: a DFT calculations and molecular dynamics simulation study. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* [en línea], vol. 51, no. 34, pp. 1-27. ISSN 0739-1102. DOI 10.1080/07391102.2020.1758788. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1080/07391102.2020.1758788.
- HERNÁNDEZ SAMPIERI, R. y MENDOZA TORRES, C.P., 2018. Metodología de la investigación: las tres rutas cuantitativa, cualitativa y mixta [en línea]. S.I.: s.n. ISBN 978-1-4562-6096-5. Disponible en: http://www.mhhe.com/latam/sampieri\_mi1e.
- HU, X., LONG, Y., FAN, M., YUAN, M., ZHAO, H., MA, J. y DONG, Z., 2019. Two-dimensional covalent organic frameworks as self-template

derived nitrogen-doped carbon nanosheets for eco-friendly metal-free catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* [en línea], vol. 244, pp. 25-35. ISSN 09263373. DOI 10.1016/j.apcatb.2018.11.028. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.028.

- HUANG, N., CHEN, X., KRISHNA, R. y JIANG, D., 2015. Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture through Channel-Wall Functionalization. *Angewandte Chemie* [en línea], vol. 127, no. 10, pp. 3029-3033. ISSN 1521-3773. DOI 10.1002/ange.201411262. Disponible en: https://doi.org/10.1002/ange.201411262.
- HUANG, N., KRISHNA, R. y JIANG, D., 2015. Tailor-Made Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks: Systematic Functionalization for Performance Screening. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 137, no. 22, pp. 7079-7082. ISSN 15205126. DOI 10.1021/jacs.5b04300. Disponible en: https://doi.org/10.1021/jacs.5b04300.
- HUANG, N., WANG, P. y JIANG, D., 2016. Covalent organic frameworks: A materials platform for structural and functional designs. *Nature Reviews Materials* [en línea], vol. 1, no. 10. ISSN 20588437. DOI 10.1038/natrevmats.2016.68. Disponible en: https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.68.
- HUANG, N., ZHAI, L., XU, H. y JIANG, D., 2017. Stable Covalent Organic Frameworks for Exceptional Mercury Removal from Aqueous Solutions. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 139, no. 6, pp. 2428-2434. ISSN 15205126. DOI 10.1021/jacs.6b12328. Disponible en: https://doi.org/10.1021/jacs.6b12328.
- JI, W., XIAO, L., LING, Y., CHING, C., MATSUMOTO, M., BISBEY, R.P., HELBLING, D.E. y DICHTEL, W.R., 2018. Removal of GenX and Perfluorinated Alkyl Substances from Water by Amine-Functionalized Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 140, no. 40, pp. 12677-12681. ISSN 15205126. DOI 10.1021/jacs.8b06958. Disponible en:
https://doi.org/10.1021/jacs.8b06958.

- JIN, E., LI, J., GENG, K., JIANG, Q., XU, H., XU, Q. y JIANG, D., 2018.
  Designed synthesis of stable light-emitting two-dimensional sp2 carbon-conjugated covalent organic frameworks. *Nature Communications* [en línea], vol. 9, no. 1, pp. 1-10. ISSN 20411723.
  DOI 10.1038/s41467-018-06719-8. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-06719-8.
- KANDAMBETH, S., BISWAL, B.P., CHAUDHARI, H.D., ROUT, K.C., KUNJATTU H., S., MITRA, S., KARAK, S., DAS, A., MUKHERJEE, R., KHARUL, U.K. y BANERJEE, R., 2017. Selective Molecular Sieving in Self-Standing Porous Covalent-Organic-Framework Membranes. *Advanced Materials* [en línea], vol. 29, no. 2, pp. 1-9. ISSN 15214095. DOI 10.1002/adma.201603945. Disponible en: https://doi.org/10.1002/adma.201603945.
- KANDAMBETH, S., MALLICK, A., LUKOSE, B., MANE, M. V., HEINE, T. y BANERJEE, R., 2012. Construction of crystalline 2D covalent organic frameworks with remarkable chemical (Acid/Base) stability via a combined reversible and irreversible route. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 134, no. 48, pp. 19524-19527. ISSN 00027863. DOI 10.1021/ja308278w. Disponible en: https://doi.org/10.1021/ja308278w.
- KANDAMBETH, S., SHINDE, D.B., PANDA, M.K., LUKOSE, B., HEINE, T. y BANERJEE, R., 2013. Enhancement of chemical stability and crystallinity in porphyrin-containing covalent organic frameworks by intramolecular hydrogen bonds. *Angewandte Chemie - International Edition* [en línea], vol. 52, no. 49, pp. 13052-13056. ISSN 14337851.
  DOI 10.1002/anie.201306775. Disponible en: 10.1002/anie.201306775.
- KAPPE, C.O., 2004. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. Angewandte Chemie - International Edition, vol. 43, no. 46, pp. 6250-6284. ISSN 14337851. DOI 10.1002/anie.200400655.
- KARAK, S., DEY, K., TORRIS, A., HALDER, A., BERA, S., KANHEERAMPOCKIL, F. y BANERJEE, R., 2019. Inducing Disorder

in Order: Hierarchically Porous Covalent Organic Framework Nanostructures for Rapid Removal of Persistent Organic Pollutants. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 141, no. 18, pp. 7572-7581. ISSN 15205126. DOI 10.1021/jacs.9b02706. Disponible en: https://doi.org/10.1021/jacs.9b02706.

- KNIGHTEN, G. V, WEBER, A., TURNER, R.D., SMITH, R.W., SHEN, Y.R., FITZGIBBON, R., LAX, B., EVANS, C.L., XIE, X.S., DUDOVICH, N., YELIN, D., SILBERBERG, Y., DUDOVICH, N., YELIN, D., SILBERBERG, Y., CASTER, A.G., LEONE, S.R., ZHAO, H., CICERONE, M.T., MARKO, K.A., RIMAI, L., OTTO, C., GREVE, J., HAMAGUCHI, H., YAKOVLEV, V. V, BONN, M., MULLER, M., HOLZAPFEL, W., ZINTH, W., KAISER, W., LANG, T., MOTZKUS, M., ROY, S., MEYER, T.R., GORD, J.R., DASARI, R., FELD, M., SPERRY, J.F., REINTJES, J., MANUCCIA, T.J., HOLTON, G.R., XIE, X.S., CHEN, S. v DLOTT, D.D., 2007. Designed Synthesis of 3D Covalent. Science [en línea], vol. 13, no. April, pp. 268-273. DOI 10.1126/science.1139915. Disponible en: https://doi.org/10.1126/science.1139915.
- KUHN, P., ANTONIETTI, M. y THOMAS, A., 2008. Porous, covalent triazinebased frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angewandte Chemie - International Edition* [en línea], vol. 47, no. 18, pp. 3450-3453. ISSN 14337851. DOI 10.1002/anie.200705710. Disponible en: https://doi.org/10.1002/anie.200705710.
- LAN, Y., TONG, M., YANG, Q. y ZHONG, C., 2017. Computational screening of covalent organic frameworks for the capture of radioactive iodine and methyl iodide. *CrystEngComm* [en línea], vol. 19, no. 33, pp. 4920-4926. ISSN 14668033. DOI 10.1039/c7ce00118e. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C7CE00118E.
- LI, Wei, YANG, C.X. y YAN, X.P., 2017. A versatile covalent organic framework-based platform for sensing biomolecules. *Chemical Communications* [en línea], vol. 53, no. 83, pp. 11469-11471. ISSN 1364548X. DOI 10.1039/c7cc06244c. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C7CC06244C%0A.

- LI, Y., HAN, Y., CHEN, M., FENG, Y. y ZHANG, B., 2019. Construction of a flexible covalent organic framework based on triazine units with interesting photoluminescent properties for sensitive and selective detection of picric acid. *RSC Advances* [en línea], vol. 9, no. 53, pp. 30937-30942. ISSN 20462069. DOI 10.1039/c9ra06583k. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C9RA06583K.
- LI, Yang, YANG, C.X. y YAN, X.P., 2017. Controllable preparation of coreshell magnetic covalent-organic framework nanospheres for efficient adsorption and removal of bisphenols in aqueous solution. *Chemical Communications* [en línea], vol. 53, no. 16, pp. 2511-2514. ISSN 1364548X. DOI 10.1039/c6cc10188g. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C6CC10188G.
- LI, Zhongping, HUANG, N., LEE, K.H., FENG, Y., TAO, S., JIANG, Q., NAGAO, Y., IRLE, S. y JIANG, D., 2018. Light-Emitting Covalent Organic Frameworks: Fluorescence Improving via Pinpoint Surgery and Selective Switch-On Sensing of Anions. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 140, no. 39, pp. 12374-12377. ISSN 15205126. DOI 10.1021/jacs.8b08380. Disponible en: https://doi.org/10.1021/jacs.8b08380.
- LI, Zhuoran, XU, F., LIU, Z., QIN, C., REN, H. y LI, Y., 2018. Facile synthesis of novel porous self-assembling hydrogen-bonding covalent organic polymers and their applications towards fluoroquinolone antibiotics adsorption. *RSC Advances* [en línea], vol. 8, no. 58, pp. 33516-33522.
  ISSN 20462069. DOI 10.1039/C8RA06806B. Disponible en: 10.1039/c8ra06806b.
- LIN, L.C., CHOI, J. y GROSSMAN, J.C., 2015. Two-dimensional covalent triazine framework as an ultrathin-film nanoporous membrane for desalination. *Chemical Communications* [en línea], vol. 51, no. 80, pp. 14921-14924. ISSN 1364548X. DOI 10.1039/c5cc05969k. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C5CC05969K.
- LIN, Y., JIANG, X., KIM, S.T., ALAHAKOON, S.B., HOU, X., ZHANG, Z., THOMPSON, C.M., SMALDONE, R.A. y KE, C., 2017. An Elastic Hydrogen-Bonded Cross-Linked Organic Framework for Effective

Iodine Capture in Water. Journal of the American Chemical Society[en línea], vol. 139, no. 21, pp. 7172-7175. ISSN 15205126. DOI10.1021/jacs.7b03204.Disponibleen:https://doi.org/10.1021/jacs.7b03204.

- LOHSE, M.S. y BEIN, T., 2018. Covalent Organic Frameworks: Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials* [en línea], vol. 28, no. 33, pp. 1870229.
   ISSN 1616-301X. DOI 10.1002/adfm.201870229. Disponible en: 10.1002/adfm.201870229.
- LU, Q., MA, Y., LI, H., GUAN, X., YUSRAN, Y., XUE, M., FANG, Q., YAN, Y., QIU, S. y VALTCHEV, V., 2018. Postsynthetic Functionalization of Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Selective Extraction of Lanthanide Ions. *Angewandte Chemie* [en línea], vol. 130, no. 21, pp. 6150-6156. ISSN 0570-0833. DOI 10.1002/ange.201712246. Disponible en: 10.1002/ange.201712246.
- LYU, H., DIERCKS, C.S., ZHU, C. y YAGHI, O.M., 2019. Porous Crystalline Olefin-Linked Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 141, no. 17, pp. 6848-6852. ISSN 15205126. DOI 10.1021/jacs.9b02848. Disponible en: https://doi.org/10.1021/jacs.9b02848.
- MEDINA, D.D., ROTTER, J.M., HU, Y., DOGRU, M., WERNER, V., AURAS,
  F., MARKIEWICZ, J.T., KNOCHEL, P. y BEIN, T., 2015. Room temperature synthesis of covalent-organic framework films through vapor-assisted conversion. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 137, no. 3, pp. 1016-1019. ISSN 15205126. DOI 10.1021/ja510895m. Disponible en: https://doi.org/10.1021/ja510895m.
- MELLAH, A., FERNANDES, S.P.S., RODRÍGUEZ, R., OTERO, J., PAZ, J., CRUCES, J., MEDINA, D.D., DJAMILA, H., ESPIÑA, B. y SALONEN, L.M., 2018. Adsorption of Pharmaceutical Pollutants from Water Using Covalent Organic Frameworks. *Chemistry - A European Journal* [en línea], vol. 24, no. 42, pp. 10601-10605. ISSN 15213765. DOI 10.1002/chem.201801649. Disponible en:

https://doi.org/10.1002/chem.201801649.

- MERÍ-BOFÍ, L., ROYUELA, S., ZAMORA, F., RUIZ-GONZÁLEZ, M.L., SEGURA, J.L., MUÑOZ-OLIVAS, R. y MANCHEÑO, M.J., 2017. Thiol grafted imine-based covalent organic frameworks for water remediation through selective removal of Hg(II). *Journal of Materials Chemistry A* [en línea], vol. 5, no. 34, pp. 17973-17981. ISSN 20507496. DOI 10.1039/c7ta05588a. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C7TA05588A.
- MONDAL, Sujan, CHATTERJEE, S., MONDAL, Saptarsi y BHAUMIK, A., 2019. Thioether-Functionalized Covalent Triazine Nanospheres: A Robust Adsorbent for Mercury Removal. ACS Sustainable Chemistry and Engineering [en línea], vol. 7, no. 7, pp. 7353-7361. ISSN 21680485. DOI 10.1021/acssuschemeng.9b00567. Disponible en: https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00567.
- MORENO, B., MUÑOZ, M., CUELLAR, J., DOMANCIC, S. y VILLANUEVA, J., 2018. Revisiones Sistemáticas: definición y nociones básicas. *Revista clínica de periodoncia, implantología y rehabilitación oral* [en línea], vol. 11, no. 3, pp. 184-186. ISSN 0719-0107. DOI 10.4067/s0719-01072018000300184. Disponible en: https://doi.org/10.4067/S0719-01072018000300184.
- MU, X., ZHAN, J., WANG, J., CAI, W., YUAN, B., SONG, L. y HU, Y., 2019.
  A novel and efficient strategy to exfoliation of covalent organic frameworks and a significant advantage of covalent organic frameworks nanosheets as polymer nano-enhancer: High interface compatibility. *Journal of Colloid and Interface Science* [en línea], vol. 539, pp. 609-618. ISSN 10957103. DOI 10.1016/j.jcis.2018.12.103. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.103.
- OCKWIG, N.W., CO, A.P., KEEFFE, M.O., MATZGER, A.J. y YAGHI, O.M.,
  2005. Porous , Crystalline , Covalent Organic Frameworks. *Sciencemag* [en línea], vol. 310, no. November, pp. 1166-1171. DOI
  10.1126/science.1120411. Disponible en:
  https://doi.org/10.1126/science.1120411.
- QIAO, Z., WANG, Z., ZHANG, C., YUAN, S., ZHU, Y. y WANG, J., 2012.

PVAm–PIP/PS composite membrane with high performance for CO2/N2 separation. *AIChE Journal* [en línea], vol. 59, no. 4, pp. 215-228. ISSN 12350621. DOI 10.1002/aic. Disponible en: 10.1002/aic.15699.

- SU, P., IWASE, K., HARADA, T., KAMIYA, K. y NAKANISHI, S., 2018. Covalent triazine framework modified with coordinatively-unsaturated Co or Ni atoms for CO2 electrochemical reduction. *Chemical Science* [en línea], vol. 9, no. 16, pp. 3941-3947. ISSN 20416539. DOI 10.1039/c8sc00604k. Disponible en: 10.1039/C8SC00604K.
- SUN, Bing, LIU, J., CAO, A., SONG, W. y WANG, D., 2017. Interfacial synthesis of ordered and stable covalent organic frameworks on amino-functionalized carbon with nanotubes enhanced electrochemical performance. Chemical Communications [en línea], no. 47. pp. 6303-6306. ISSN 1364548X. DOI vol. 53. 10.1039/c7cc01902e. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C7CC01902E.
- SUN, Q., AGUILA, B., EARL, L.D., ABNEY, C.W., WOJTAS, L., THALLAPALLY, P.K. y MA, S., 2018. Covalent Organic Frameworks as a Decorating Platform for Utilization and Affinity Enhancement of Chelating Sites for Radionuclide Sequestration. *Advanced Materials* [en línea], vol. 30, no. 20, pp. 1-9. ISSN 15214095. DOI 10.1002/adma.201705479. Disponible en: 10.1002/adma.201705479.
- SUN, Qi, AGUILA, B., PERMAN, J., EARL, L.D., ABNEY, C.W., CHENG, Y., WEI, H., NGUYEN, N., WOJTAS, L. y MA, S., 2017. Postsynthetically Modified Covalent Organic Frameworks for Efficient and Effective Mercury Removal. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 139, no. 7, pp. 2786-2793. ISSN 15205126. DOI 10.1021/jacs.6b12885. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1021/jacs.6b12885.
- SUN, Q., AGUILA, B., PERMAN, J.A., BUTTS, T., XIAO, F.S. y MA, S., 2018.
   Integrating Superwettability within Covalent Organic Frameworks for Functional Coating. *Chem* [en línea], vol. 4, no. 7, pp. 1726-1739.
   ISSN 24519294. DOI 10.1016/j.chempr.2018.05.020. Disponible en:

https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.05.020.

- VALENTINO, L., MATSUMOTO, M., DICHTEL, W.R. y MARINAS, B.J., 2017. Development and Performance Characterization of a Polyimine Covalent Organic Framework Thin-Film Composite Nanofiltration Membrane. *Environmental Science and Technology* [en línea], vol. 51, no. 24, pp. 14352-14359. ISSN 15205851. DOI 10.1021/acs.est.7b04056. Disponible en: https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04056.
- WALLER, P.J., GÁNDARA, F. y YAGHI, O.M., 2015. Chemistry of Covalent Organic Frameworks. *Accounts of Chemical Research* [en línea], vol. 48, no. 12, pp. 3053-3063. ISSN 15204898. DOI 10.1021/acs.accounts.5b00369. Disponible en: https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00369.
- WALLER, P.J., LYLE, S.J., OSBORN POPP, T.M., DIERCKS, C.S., REIMER, J.A. y YAGHI, O.M., 2016. Chemical Conversion of Linkages in Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* [en línea], vol. 138, no. 48, pp. 15519-15522. ISSN 15205126. DOI 10.1021/jacs.6b08377. Disponible en: https://doi.org/10.1021/jacs.6b08377.
- WAN, S., GUO, J., KIM, J., IHEE, H. y JIANG, D., 2008. A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework. *Angewandte Chemie - International Edition* [en línea], vol. 47, no. 46, pp. 8826-8830. ISSN 14337851. DOI 10.1002/anie.200803826. Disponible en: https://doi.org/10.1002/anie.200803826.
- WAN, S., GUO, J., KIM, J., IHEE, H. y JIANG, D., 2009. A photoconductive covalent organic framework: Self-condensed arene cubes composed of eclipsed 2D polypyrene sheets for photocurrent generation. *Angewandte Chemie International Edition* [en línea], vol. 48, no. 30, pp. 5439-5442. ISSN 14337851. DOI 10.1002/anie.200900881. Disponible en: 10.1002/anie.200900881.
- WANG, C., LI, Zhiyuan, CHEN, J., LI, Zhen, YIN, Y., CAO, L., ZHONG, Y. yWU, H., 2017. Covalent organic framework modified polyamide nanofiltration membrane with enhanced performance for desalination.

*Journal of Membrane Science* [en línea], vol. 523, pp. 273-281. ISSN 18733123. DOI 10.1016/j.memsci.2016.09.055. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.055.

- WANG, Han, ZENG, Z., XU, P., LI, L., ZENG, G., XIAO, R., TANG, Z., HUANG, D., TANG, L., LAI, C., JIANG, D., LIU, Y., YI, H., QIN, L., YE, S., REN, X. y TANG, W., 2019. Recent progress in covalent organic framework thin films: fabrications, applications and perspectives. *Chemical Society Reviews* [en línea], vol. 48, no. 2, pp. 488-516. ISSN 14604744. DOI 10.1039/c8cs00376a. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C8CS00376A.
- WANG, J. y LIU, X., 2021. Forward osmosis technology for water treatment: Recent advances and future perspectives. *Journal of Cleaner Production* [en línea], vol. 280, pp. 124354. ISSN 09596526. DOI 10.1016/j.jclepro.2020.124354. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124354.
- WANG, J., ZHUANG, S. y LIU, Y., 2018. Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal. *Coordination Chemistry Reviews* [en línea], vol. 374, pp. 430-438. ISSN 00108545. DOI 10.1016/j.ccr.2018.07.014. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.07.014.
- WANG, Lingling, ZENG, C., XU, H., YIN, P., CHEN, D., DENG, J., LI, M., ZHENG, N., GU, C. y MA, Y., 2019. A highly soluble, crystalline covalent organic framework compatible with device implementation. *Chemical Science* [en línea], vol. 10, no. 4, pp. 1023-1028. ISSN 20416539. DOI 10.1039/c8sc04255a. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C8SC04255A.
- WANG, Minghua, HU, M., LIU, J., GUO, C., PENG, D., JIA, Q., HE, L., ZHANG, Z. y DU, M., 2019. Covalent organic framework-based electrochemical aptasensors for the ultrasensitive detection of antibiotics. *Biosensors and Bioelectronics* [en línea], vol. 132, no. February, pp. 8-16. ISSN 18734235. DOI 10.1016/j.bios.2019.02.040. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.02.040.

WANG, Ping, XU, Q., LI, Z., JIANG, W., JIANG, Q. y JIANG, D., 2018.

Exceptional Iodine Capture in 2D Covalent Organic Frameworks. *Advanced Materials* [en línea], vol. 30, no. 29, pp. 1-7. ISSN 15214095. DOI 10.1002/adma.201801991. Disponible en: https://doi.org/10.1002/adma.201801991.

- WANG, R.Q., WEI, X.B. y FENG, Y.Q., 2018. β-Cyclodextrin Covalent Organic Framework for Selective Molecular Adsorption. *Chemistry - A European Journal* [en línea], vol. 24, no. 43, pp. 10979-10983. ISSN 15213765. DOI 10.1002/chem.201802564. Disponible en: 10.1002/chem.201802564.
- WANG, Wei, DENG, S., REN, L., LI, D., WANG, Wenjing, VAKILI, M., WANG,
  B., HUANG, J., WANG, Y. y YU, G., 2018. Stable Covalent Organic
  Frameworks as Efficient Adsorbents for High and Selective Removal
  of an Aryl-Organophosphorus Flame Retardant from Water. ACS
  Applied Materials and Interfaces [en línea], vol. 10, no. 36, pp. 3026530272. ISSN 19448252. DOI 10.1021/acsami.8b06229. Disponible
  en: https://doi.org/10.1021/acsami.8b06229.
- WANG, Yichun, KADIYALA, U., QU, Z., ELVATI, P., ALTHEIM, C., KOTOV, N.A., VIOLI, A. y VANEPPS, J.S., 2019. Anti-Biofilm Activity of Graphene Quantum Dots via Self-Assembly with Bacterial Amyloid Proteins. ACS Nano [en línea], vol. 13, pp. 4278-4289. ISSN 1936086X. DOI 10.1021/acsnano.8b09403. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.net.2019.08.001.
- WEN, R., LI, Y., ZHANG, M., GUO, X., LI, Xing, LI, Xiaofeng, HAN, J., HU, S., TAN, W., MA, L. y LI, S., 2018. Graphene-synergized 2D covalent organic framework for adsorption: A mutual promotion strategy to achieve stabilization and functionalization simultaneously. *Journal of Hazardous Materials* [en línea], vol. 358, pp. 273-285. ISSN 18733336. DOI 10.1016/j.jhazmat.2018.06.059. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.059.
- XIANG, Z. y CAO, D., 2013. Porous covalent-organic materials: Synthesis, clean energy application and design. *Journal of Materials Chemistry A* [en línea], vol. 1, no. 8, pp. 2691-2718. ISSN 20507496. DOI 10.1039/c2ta00063f. Disponible en:

https://doi.org/10.1039/C2TA00063F.

- XU, H., GAO, J. y JIANG, D., 2015. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts. *Nature Chemistry* [en línea], vol. 7, no. 11, pp. 905-912. ISSN 17554349. DOI 10.1038/nchem.2352. Disponible en: http://dx.doi.org/10.1038/nchem.2352.
- XU, L., XU, J., SHAN, B., WANG, X. y GAO, C., 2017. TpPa-2-incorporated mixed matrix membranes for efficient water purification. *Journal of Membrane Science* [en línea], vol. 526, no. December 2016, pp. 355-366. ISSN 18733123. DOI 10.1016/j.memsci.2016.12.039. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.039.
- YADAV, R.K., KUMAR, A., PARK, N.J., KONG, K.J. y BAEG, J.O., 2016. A highly efficient covalent organic framework film photocatalyst for selective solar fuel production from CO2. *Journal of Materials Chemistry A* [en línea], vol. 4, no. 24, pp. 9413-9418. ISSN 20507496.
  DOI 10.1039/c6ta01625a. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C6TA01625A.
- YANG, S.T., KIM, J., CHO, H.Y., KIM, S. y AHN, W.S., 2012. Facile synthesis of covalent organic frameworks COF-1 and COF-5 by sonochemical method. *RSC Advances* [en línea], vol. 2, no. 27, pp. 10179-10181.
  ISSN 20462069. DOI 10.1039/c2ra21531d. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C2RA21531D.
- YAO, B.J., LI, J.T., HUANG, N., KAN, J.L., QIAO, L., DING, L.G., LI, F. y DONG, Y. Bin, 2018. Pd NP-Loaded and Covalently Cross-Linked COF Membrane Microreactor for Aqueous CBs Dechlorination at Room Temperature. ACS Applied Materials and Interfaces [en línea], vol. 10, no. 24, pp. 20448-20457. ISSN 19448252. DOI 10.1021/acsami.8b04022. Disponible en: https://doi.org/10.1021/acsami.8b04022.
- ZHOU, Z., ZHONG, W., CUI, K., ZHUANG, Z., LI, Lingyun, LI, Liuyi, BI, J. y YU, Y., 2018. A covalent organic framework bearing thioether pendant arms for selective detection and recovery of Au from ultra-low concentration aqueous solution. *Chemical Communications* [en línea],

vol. 54, no. 71, pp. 9977-9980. ISSN 1364548X. DOI 10.1039/c8cc05369c. Disponible en: https://doi.org/10.1039/C8CC05369C.

- ZHUANG, S., CHENG, R., KANG, M. y WANG, J., 2018. Kinetic and equilibrium of U(VI) adsorption onto magnetic amidoximefunctionalized chitosan beads. Journal of Cleaner Production [en ISSN línea]. vol. 188. pp. 655-661. 09596526. DOI 10.1016/j.jclepro.2018.04.047. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.047.
- ZHUANG, S., CHENG, R. y WANG, J., 2019. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal* [en línea], vol. 359, pp. 354-362. ISSN 13858947. DOI 10.1016/j.cej.2018.11.150. Disponible en: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.150.
- ZHUANG, S. y WANG, J., 2019. Removal of U(VI) from aqueous solution using phosphate functionalized bacterial cellulose as efficient adsorbent. *Radiochimica Acta* [en línea], vol. 107, no. 6, pp. 459-467.
  ISSN 00338230. DOI 10.1515/ract-2018-3077. Disponible en: https://doi.org/10.1515/ract-2018-3077.
- ZHUANG, S., ZHU, X. y WANG, J., 2018. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic performance of sulfonamides adsorption onto graphene. *Environmental Science and Pollution Research* [en línea], vol. 25, no. 36, pp. 36615-36623. ISSN 16147499. DOI 10.1007/s11356-018-3368-1. Disponible en: https://doi.org/10.1007/s11356-018-3368-1.