



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

Disseny de dispositius d'extracció en fase sòlida mitjançant tècniques d'impressió 3D

Felipe Rodríguez Barrera

Grau de Química

Any acadèmic 2017-18

DNI de l'alumne: 45612340M

Treball tutelat per Fernando Maya Alejandro
Departament de Química

S'autoritza la Universitat a incloure aquest treball en el Repositori Institucional per a la seva consulta en accés obert i difusió en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació	Autor		Tutor	
	Sí	No	Sí	No
	X		X	

Paraules clau del treball:

Impresión 3D, Estereolitografía, Materiales porosos, Extracción en fase sólida

Contenido

0. Resumen	4
1. Introducción.....	4
1.1 Tecnologías de impresión 3D	4
1.2 Técnica de extracción en fase sólida	7
1.3 Compuestos de interés medioambiental: fenoles y parabenos	8
1.4 Red metalo-orgánica: ZIF-8	9
1.5 Objetivos	10
2. Metodología	11
2.1 Modelado e impresión 3D	11
2.2 Inmovilización de ZIF-8	13
2.3 Espectroscopía	13
2.4 Cromatografía líquida (HPLC)	14
2.5 Microscopía electrónica	14
2.6 Difracción de rayos X	14
2.7 Fases sólidas y disoluciones	14
3. Resultados y discusión	15
3.1 Estabilidad de los materiales impresos en 3D para aplicaciones de extracción en fase sólida	15
3.2 Diseño de las piezas	16
3.3 Morfología de los recubrimientos realizados con diferentes fases sólidas	18
3.4 Estudios de capacidad de extracción	24
3.5 Aplicación para extracción en fase sólida de contaminantes ambientales	25
4. Conclusiones	28
5. Bibliografía	28

0. Resumen

En este trabajo se han diseñado mediante modelado 3D dispositivos en forma de punta de pipeta automática que presenten en su interior un soporte integrado para la inmovilización de materiales porosos. Mediante la tecnología de impresión 3D por estereolitografía se fabricaron dicha piezas, y diversos materiales fueron inmovilizados en dicho soporte. Las puntas de pipeta con diversos materiales inmovilizados fueron utilizadas para técnicas de extracción en fase sólida. Se realizaron técnicas de preconcentración seguidas de la detección de las especies extraídas mediante espectrofotometría UV-vis y cromatografía líquida (HPLC), dirigidas a la extracción de colorantes, fenoles y parabenos. También se ha evaluado la síntesis en el propio soporte de materiales porosos cristalinos mediante diversos métodos, siendo dichos procesos seguidos por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

1. Introducción

1.1 Tecnologías de impresión 3D

La tecnología de impresión 3D, también llamada fabricación aditiva (FA) ha permitido que modelos de diseños tridimensionales elaborados en programas de software sean manufacturados mediante diferentes técnicas de una forma fácil, rápida y barata.

Las empresas líderes dedicadas impresión 3D a escala industrial son *Stratasys* y *3D Systems*, ambas fundadas a finales de los 80. Estas compañías fabrican componentes útiles para empresas industriales, aeroespaciales, de automoción, médicas, dentales, y un largo etcétera. La técnica de impresión patentada por cada una es diferente: *3D Systems* utiliza estereolitografía, y *Stratasys* la impresión por extrusión.

La estereolitografía (SLA) se basa en formar capas finas sucesivas de un material curable, es decir, capaz de endurecerse mediante la unión de cadenas poliméricas (cross-linking). Para curarlo, un haz radiación UV móvil programado es usado sobre el líquido curable, formando una capa sólida sobre la superficie del líquido por fotopolimerización. Esta capa sólida se aleja de modo que deja una nueva capa de líquido, en la cual se vuelve a aplicar el haz UV formándose una nueva capa sólida unida a la anterior. Dicho procedimiento se repite un número determinado de veces hasta formar el objeto deseado. Dicha pieza puede someterse a procesos posteriores para una mayor curación del polímero, incrementando la robustez del material impreso. Para este procedimiento, se requiere una cámara UV aparte de la impresora 3D.

La técnica de impresión por extrusión utiliza una cabeza dispensadora móvil que extrude el material utilizado, el cual se ha calentado a cierta temperatura para estar fundido y ser depositado. El dispensador se mueve de manera que va realizando capas. El material extruido solidifica, formando la pieza tridimensional. Se suelen utilizar polímeros termoplásticos, pero se puede utilizar cualquier material siempre y cuando se adhiera a la capa anterior tras solidificar.

Algunas pequeñas empresas empezaron a aparecer alrededor de 2010 las cuales han querido llevar la fabricación por adición a nivel particular. Mientras que las impresoras 3D industriales son de gran tamaño y tienen un elevado coste, las impresoras 3D de escritorio pueden llegar a costar alrededor de 200 euros y son relativamente pequeñas. Esto permite que sean accesibles a nivel particular, fomentándose la cultura de “hazlo tú mismo” y el encontrar nuevas aplicaciones para la impresión, así como personalizar exactamente a tu gusto diferentes objetos (gafas, calzado...). Una de las empresas que inició este movimiento es FormLabs (<https://formlabs.com/>), compañía que ha comercializado impresoras de escritorio que utilizan la técnica de estereolitografía. La ventaja que presenta esta técnica de impresión en impresoras de escritorio es que ofrece una calidad cercana a impresoras de gama industrial, y su uso es cada vez más recurrente. El abanico de aplicaciones que nos ofrece la impresión 3D es muy amplio, y su utilidad en el campo de la química no es una excepción.

En un artículo de investigación (Kitson, Symes, Dragone, & Cronin, 2013) se plantea la fabricación mediante impresión 3D de material de laboratorio, en el cual llevar a cabo una reacción orgánica de varios pasos (Figura 1). Los reactivos se mezclan rotando el dispositivo, haciendo que el líquido fluya por gravedad a través de diferentes compartimentos. La estructura del dispositivo es de polipropileno y en algunas caras se han impreso los catalizadores necesarios para llevar a cabo algunas de las reacciones.^[1]

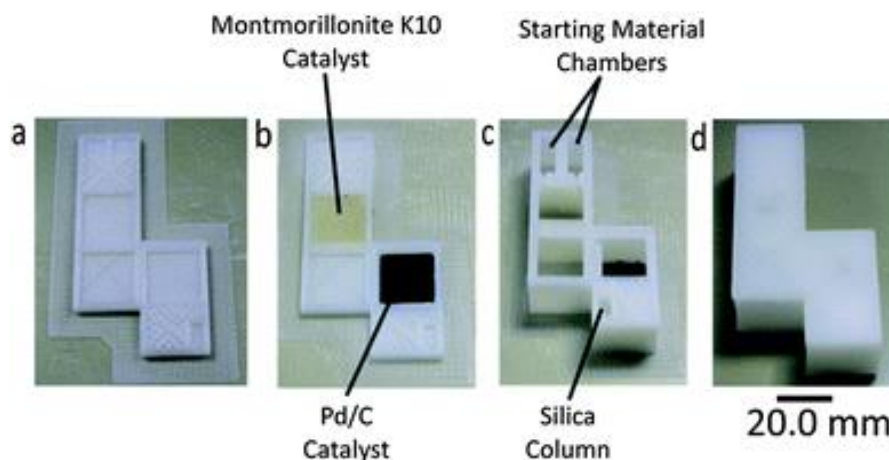


Figura 1. Impresión 3D del dispositivo para síntesis química. En dos de las caras se ha impreso una capa de catalizador de montmorillonita K10 y Pd/C respectivamente. Reimpreso de ^[1].

En otro ejemplo reciente (Manzano, Weinstein, Sadow, & Slowing, 2017) se han impreso mediante estereolitografía estructuras catalíticamente activas, como son ácidos carboxílicos y aminas, las cuales han realizado su función catalítica satisfactoriamente (Figura 2). Estos materiales se obtuvieron a partir de la fotopolimerización de monómeros bi-funcionales que presentan un grupo vinilo polimerizable y un grupo secundario que actúa como catalizador.^[2]

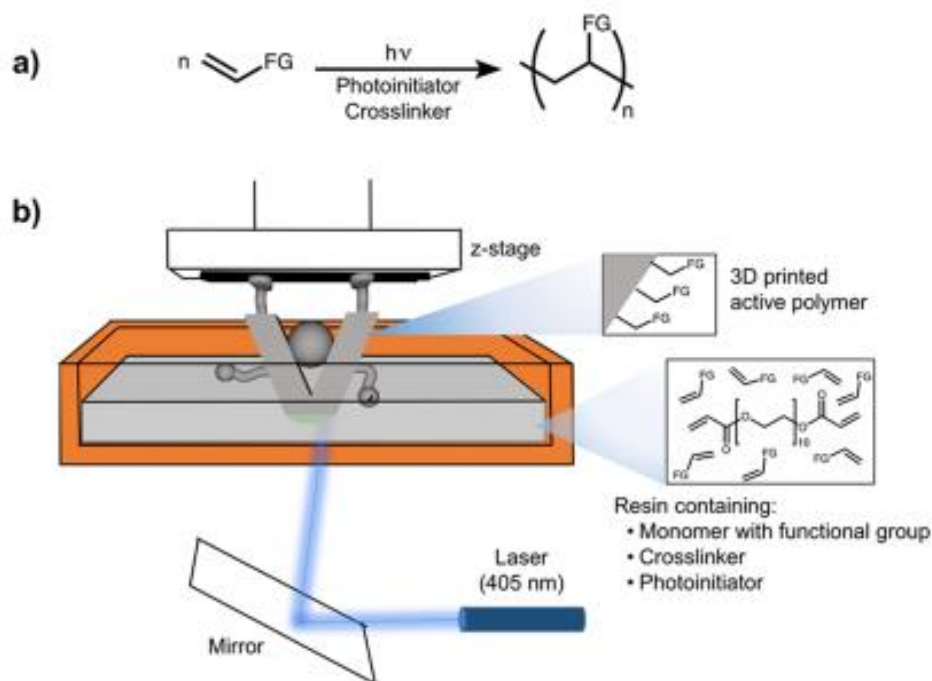


Figura 2. Fotopolimerización mediante estereolitografía de monómeros de vinilo con un grupo funcional, fabricando así un dispositivo 3D que presenta un polímero catalíticamente activo. Reimpreso con permiso de ^[2]. Copyright (2017) American Chemical Society.

Respecto a la impresión 3D enfocada a técnicas de extracción en fase sólida hay muy pocos estudios, y todos ellos muy recientes (2017 y 2018). En uno de ellos (Calderilla, Maya, Cerdà, & Leal, 2018) se diseña mediante impresión 3D un dispositivo para un sistema automatizado de extracción en fase sólida de cromo (VI) en agua (Figura 3). El ión cromo se compleja con 1,5-difenilcarbocida en medio ácido y luego es retenido por un disco de extracción de poliestireno que se encuentra dentro del dispositivo. El complejo extraído es eluido con una mezcla de metanol y ácido sulfúrico, detectándose a 540 nm en un detector espectrofotométrico.^[3]

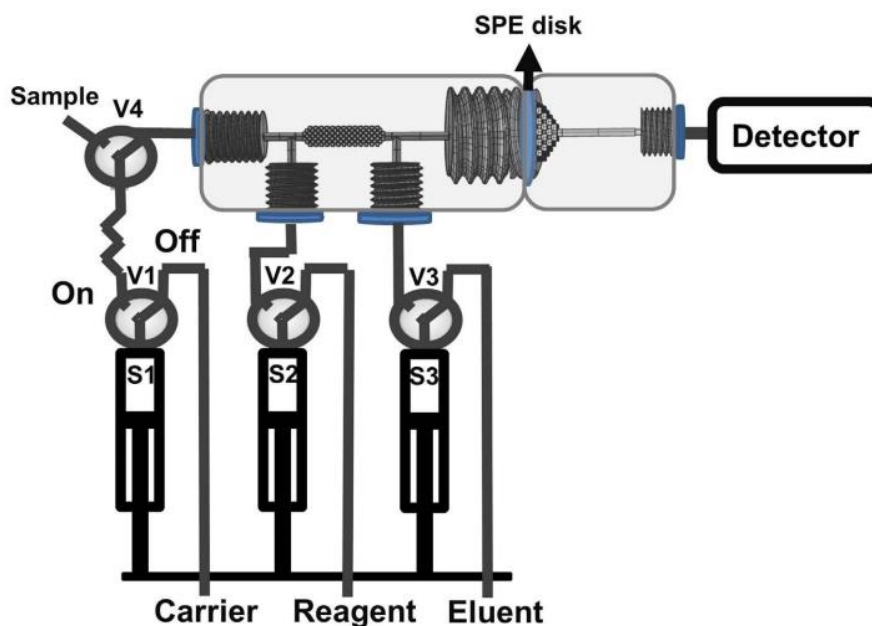


Figura 3. Sistema de análisis por inyección en flujo multijeringa para determinación de Cr(VI) con un dispositivo de extracción en fase sólida fabricado mediante impresión 3D. Reimpreso con permiso de ^[3].

1.2 Técnica de extracción en fase sólida

La extracción en fase sólida (SPE, solid-phase extraction) es una técnica de preparación de muestra que evita varios de los problemas que conllevan las extracciones líquido-líquido (separación de fases incompleta, rendimientos que no permiten un análisis cuantitativo, uso de disolventes tóxicos). La técnica SPE es más rápida y eficiente que la extracción líquido-líquido. La fase sólida que se utiliza suele ser un sólido poroso que presenta una elevada superficie específica para maximizar la interacción con el analito. El analito puede ser retenido por la fase sólida debido a diferentes interacciones, de esta forma tenemos extracción en fase inversa, fase normal, o por intercambio iónico. En este trabajo las extracciones serán en fase inversa ya que la muestra es un líquido polar (agua), el cual contiene una baja concentración del analito a estudiar (compuesto orgánicos solubles en agua solo a muy baja concentración). La muestra pasará a través de una fase sólida que va a retener el analito debido a interacciones de Van der Waals. A continuación se hace pasar a través de la fase sólida un disolvente adecuado que haga que los analitos eluyan de esta al tener una mayor afinidad por dicho disolvente. Esta técnica será realizada integrada en una punta de pipeta, en vez de en cartuchos convencionales, para así estudiar la viabilidad de este modo de extracción alternativo.

La extracción en fase sólida es útil para el análisis cuantitativo de compuestos que se encuentren en concentraciones inferiores al límite de detección, ya que el analito puede ser preconcentrado hasta un nivel en el que sea detectable. Además la extracción en fase sólida

nos puede ayudar a eliminar componentes de la muestra no deseados, los cuales en la posterior etapa de medida del analito nos podrían crear una interferencia.

En este trabajo se usan diferentes fases sólidas comerciales, además de materiales sintetizados por el Grupo de Química de Materiales, y materiales sintetizados en este trabajo. Los materiales estudiados son los siguientes:

- 1- Sep-Pak. Resina comercial en forma de perlas de sílice funcionalizadas con cadenas hidrofóbicas de 18 carbonos (C18).
- 2- Oasis-HLB. Resina comercial en forma de perlas de un copolímero con una polaridad intermedia debido a su composición basada en la n-vinilpirrolidona y el divinilbenzeno.
- 3- Carbón poroso de pirrol hiperentrecruzado. Sintetizado por el Grupo de Química de Materiales, siguiendo el procedimiento publicado en la bibliografía.^[4] El procedimiento para la preparación de dicho material se basa en la reacción de alquilación de Friedel-Crafts del pirrol, obteniendo un polímero poroso de un área superficial de aproximadamente 500 m²/g. Dicho polímero es carbonizado a 800°C en atmosfera inerte en presencia de hidróxido potásico obteniendo como producto un carbón altamente poroso con un área específica de más de 3000 m²/g.
- 4- Polímero poroso de benceno hiperentrecruzado. Sintetizado por el Grupo de Química de Materiales, siguiendo el procedimiento publicado en la bibliografía.^[4] El procedimiento para prepararlo es análogo al realizado con el pirrol. Se obtiene un polímero poroso de un área específica de aproximadamente 1000 m²/g.
- 5- ZIF-8. Sintetizado en este trabajo directamente en el dispositivo de extracción, a partir de la inmovilización de nanopartículas de óxido de zinc comerciales en dicho dispositivo, y su posterior conversión a cristales porosos ZIF-8 por reacción con el ligando 2-metilimidazol.

1.3 Compuestos de interés medioambiental: fenoles y parabenos

El bisfenol A es uno de los aditivos en la fabricación de plásticos más utilizados en la industria, siendo uno de los productos químicos producidos con mayor volumen en todo el mundo. A su vez, es un importante contaminante medioambiental que actúa a modo de contaminante orgánico persistente, y se están realizando estudios que asocian este compuesto a ciertas enfermedades crónicas en humanos.^[5] Otros fenoles como el tert-octilfenol, o el tert-butilfenol presenten una problemática similar.

Por otro lado, los parabenos son compuestos utilizados de forma extendida como conservante en dentífricos, cosméticos, jabones, y productos farmacéuticos. Estos últimos años su potencial toxicidad, la cual incluye diversos efectos, ha levantado preocupaciones.^[6] De hecho, cada vez hay más productos que son etiquetados como “libre de parabenos”.

Estos compuestos en agua, como la gran mayoría de los contaminantes ambientales, se encuentran a concentraciones muy bajas, por lo que se precisa de una técnica de pretratamiento con preconcentración para su detección. La técnica SPE ha sido utilizada sistemáticamente para preconcentrar compuestos orgánicos no polares en aguas,^[7,8] siendo también utilizada para la extracción de compuestos orgánicos polares,^[9] o con polaridad intermedia,^[10] usando la fase sólida adecuada.

1.4 Red metalo-orgánica: ZIF-8

Las redes metalo-orgánica (MOF, metal-organic framework) son un tipo de polímeros de coordinación formados por la combinación de iones metálicos unidos entre sí por ligandos orgánicos, generalmente simétricos y rígidos, generando estructuras cristalinas altamente porosas. Los ZIFs (Zeolitic imidazolate frameworks) son un subgrupo de MOFs cuyo interés radica en su similitud estructural con las zeolitas.^[11] Los ZIFs son altamente porosos (hasta un 90% de volumen libre), presentando también una estructura ordenada y cristalina. Algunas de sus propiedades vienen definidas por el componente metálico (magnetismo, catálisis), o por el ligando orgánico (luminiscencia, quiralidad).^[12] Los ZIFs han sido estudiados para aplicaciones como adsorbentes,^[13] incluida la extracción en fase sólida,^[14] y cromatografía de gases (usados como fase estacionaria),^[15] entre otras muchas aplicaciones de interés.

En este trabajo se utiliza una red ZIF-8 basada en la coordinación de Zn(II) con 2-metilimidazol, formando una estructura semejante a las zeolitas debido a su semejanza en los ángulos de enlace (Figura 4).

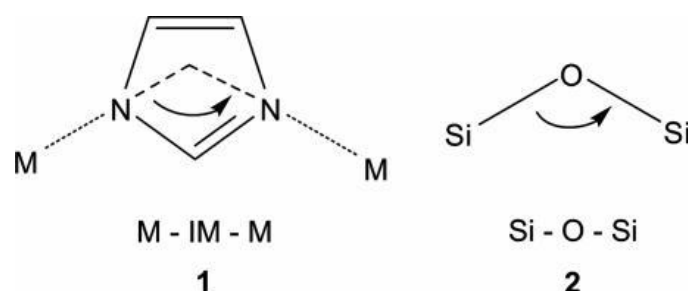


Figura 4. El ángulo M-IM-M formado a través de los átomos de nitrógeno de los compuestos ZIF es similar al formado por el Si-O-Si encontrado en muchas zeolitas (cerca de 145°). Reimpreso de ^[11]. Copyright (2006) National Academy of Sciences.

En muchos casos, en vez de usarse un MOF directamente, este es inmovilizado sobre un soporte adecuado para la aplicación a desarrollar. En algunos casos los MOFs se combinan con otros materiales funcionales con particulares propiedades ópticas, eléctricas,

magnéticas o catalíticas, adquiriéndose nuevas propiedades físicas y químicas.^[12] Cristales porosos de ZIF-8 han sido inmovilizados sobre soportes funcionales mediante la conversión de ZnO inmovilizado previamente sobre dicho soporte, y su posterior reacción con 2-metilimidazol en un solo paso, formando una red ZIF-8 que lleva también asociada nanopartículas de ZnO. Siguiendo este método para su síntesis, se ha logrado desarrollar aplicaciones poco exploradas, como es su uso como sensores fotoeléctricos.^[16]

También se ha logrado dispersar correctamente redes MOF utilizando una matriz de fluoruro de polivinilideno, formando una membrana (membranas de matrices mixtas MOF-polímero), y su posterior aplicación en técnicas de extracción en fase sólida.^[17]

1.5 Objetivos

El objetivo de este trabajo de fin de grado es el estudio de técnicas de fabricación de impresión 3D para el diseño de nuevos dispositivos avanzados de extracción, y su posterior aplicación para solventar limitaciones actuales en el campo de preparación de muestras en Química Analítica.

El estado actual de tema de estudio comprende los siguientes puntos:

- 1) Los materiales actuales disponibles para extracción en fase sólida pueden empaquetarse fácilmente en forma de columna, para la posterior extracción de los analitos de interés. No obstante, el gran tamaño de dichas partículas limita su superficie activa de extracción, obteniendo bajos rendimientos. Se necesitan columnas con una cantidad elevada de fase sólida, las cuales se bloquean fácilmente cuando muestras con partículas en suspensión son percoladas a través de ellas. Los procedimientos de extracción resultantes son lentos, y requieren operaciones adicionales de filtración y centrifugado.
- 2) En la actualidad existen materiales con propiedades sin precedentes como adsorbentes. Por ejemplo, a partir de la carbonización de polímeros hiperentrecruzados se pueden obtener carbones adsorbentes con áreas de varios miles de metros cuadrados por gramo. No obstante su pequeño tamaño en la escala de las micras, o incluso nanómetros, y su forma irregular imposibilitan su empaquetamiento en forma de columna, quedando sus aplicaciones muy limitadas.
- 3) Tecnologías emergentes como la impresión 3D por estereolitografía nos permiten fabricar dispositivos de extracción con estructuras complejas de forma sencilla y económica. No obstante, el área específica de los polímeros impresos es muy baja, teniendo los soportes fabricados una baja eficiencia para aplicaciones de extracción.

En este trabajo hemos desarrollado nuevo procedimiento para la inmovilización de adsorbentes sobre soportes impresos en 3D (Figura 5), y su posterior aplicación para extracción en fase sólida. Se desarrollará un nuevo diseño de punta de pipeta automática que contiene en su interior una matriz de pequeños cubos interconectados, los cuales se

utilizarán como soporte para fijar fases sólidas para extracción. Se estudiará también la viabilidad de la incorporación de materiales no convencionales en dichos dispositivos. El sistema de extracción en forma de punta de pipeta conteniendo un adsorbente posicionado de forma localizada en su interior, será evaluado para la extracción de diversos analitos de interés, evitando problemas de bloqueo del dispositivo de extracción en el análisis de muestras reales.

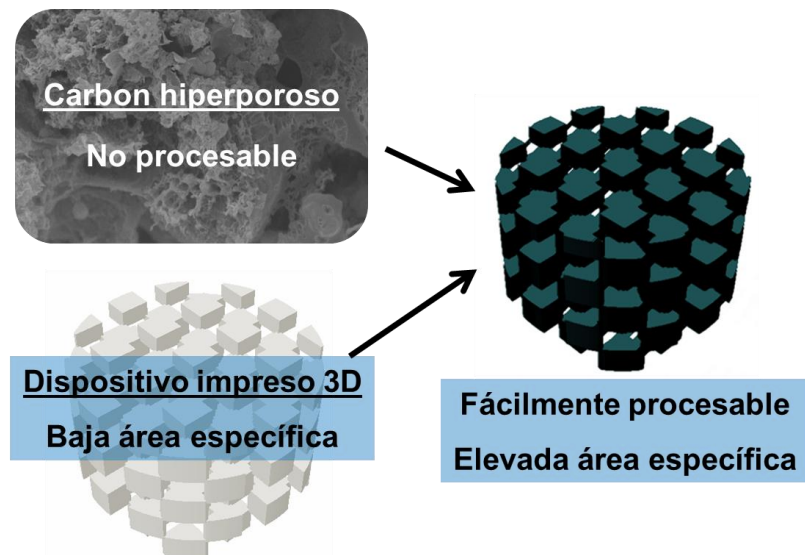


Figura 5. Representación esquemática de los objetivos de este trabajo, basado en el desarrollo de recubrimientos porosos sobre dispositivos impresos en 3D mediante estereolitografía.

2. Metodología

2.1 Modelado e impresión 3D

Para fabricar nuestros dispositivos de extracción necesitamos dos herramientas fundamentales: un programa de modelado 3D, y una impresora 3D.

Uno de los programas a utilizar es Rhinoceros 5 SR11 64 (McNeel & Associates, USA) el cual es un software de modelado 3D basado en NURBS, representaciones matemáticas de geometría 3D que son capaces de describir cualquier forma con precisión. Tras diseñar el modelo mediante dicho programa, se requiere un programa adicional llamado PreForm, el cual es específico del fabricante de la impresora a utilizar y nos permite, entre otras cosas, colocar soportes físicos sobre nuestro modelo para poder imprimirlo correctamente.

Se utilizó la impresora 3D Form 2, de la marca FormLabs. La tecnología utilizada por la impresora es la estereolitografía como se comentó anteriormente, tecnología que suele ser utilizada con resinas polimerizables líquidas como material. En este caso se utilizó Clear

Resin V4, producto comercial de FormLabs. La composición del producto es una mezcla de monómeros y oligómeros acrílicos y fotoiniciadores.

Con un pie de rey, se fueron tomando diferentes medidas de una punta de pipeta marca Eppendorf para un volumen de 1 mL, las cuales se plasmaron en el modelo del software para diseñar dicha pieza. Se fueron realizando diferentes pruebas variando el diámetro de la cara que conecta con la pipeta automática, hasta que se consiguió que la pieza funcionara: esto es, que al cargar líquido este no goteara y que el volumen aspirado coincidiera con el volumen indicado en la pipeta automática.

En el siguiente paso, se incluyó una matriz de cubos en el modelo de la punta de pipeta. Se ha optado por trabajar separando el modelo de la pipeta en dos piezas: la “cabeza” con el soporte de extracción (matriz de cubos), y el “cuerpo” con el volumen deseado. De esta forma, la inmovilización de la fase sólida en la matriz de cubos y la eliminación de restos de resina en dicha matriz resultan mucho más sencillos. Tras la impresión de la pieza 3D, hay una serie de pasos a seguir antes de poder utilizar esta.

En una pieza a la que no se le va a añadir ninguna fase sólida, esta se separa de la placa de la impresora mediante una espátula, y se cortan los soportes a los que se sujeta dicha pieza con una pequeña cizalla. Se sumerge la pieza varias veces durante unos segundos en 2-propanol para eliminar los restos de resina no polimerizada. A continuación se sumergen en otra cubeta llena del mismo disolvente durante 10 minutos. Las piezas se secan con una pera de aire, se juntan las dos partes de la punta de la pipeta y son curadas en un reactor UV (CL-1000 Ultraviolet Crosslinker, $\lambda = 365$ nm) durante 4 horas. En este proceso, el polímero se endurece, y simultáneamente las dos partes de la punta de la pipeta se unen permanentemente formando una sola pieza.

La pieza con la fase sólida difiere de la anterior en que tras lavarla brevemente con 2-propanol, esta se seca y se le añade en la cabeza la fase sólida antes de curar la pieza. Esto se hace para que el polímero impreso siga siendo pegajoso debido a que dicho polímero no ha acabado de reaccionar, y la fase sólida puede adherirse a él. Para la adición de la fase sólida a través de la red de cubos, se ha utilizado una Pipeta Pasteur. Tras adicionar la fase sólida, se sigue el procedimiento descrito en el párrafo anterior, al curar dicha pieza la fase sólida queda permanentemente inmovilizada en ella. Antes de utilizar una punta de pipeta con fase sólida incorporada, se realiza una limpieza de la pieza añadiendo agua a presión con una jeringa para eliminar los restos de adsorbente que no se hayan podido inmovilizar correctamente.

2.2 Inmovilización de ZIF-8

La inmovilización de ZIF-8 es una excepción al método de adición de fase sólida descrito en la sección anterior. En este caso, antes de curar la pieza se añadió gota a gota sobre el soporte de la “cabeza” de la punta de la pipeta una dispersión comercial de nanopartículas de ZnO (40% en peso disuelta en etanol), eliminado el exceso de disolución con aire. Tras curar la pieza, esta es sumergida en una disolución de 2-metilimidazol (10%, en peso), bien utilizando metanol como disolvente o una disolución 50/50 (v/v) agua/metanol. Se dejó reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente. En este tiempo, el ligando orgánico actúa como una base disolviendo las nanopartículas de ZnO inmovilizadas, y simultáneamente lo coordina en la superficie del dispositivo 3D en forma de cristal poroso de ZIF-8.

Alternativamente, se utilizó también otro método para inmovilizar el ZIF-8. En este caso, la dispersión de nanopartículas de ZnO se secó a 120°C en una estufa para eliminar el etanol que contiene esta. El residuo seco de ZnO fue mezclado con fluoruro de polivinilideno (7.5% en peso) disuelto en dimetilformamida. La mezcla resultante se sometió a ultrasonidos durante 45 minutos, para dispersar de nuevo las nanopartículas de ZnO. Al aplicar la nueva dispersión de ZnO conteniendo el polímero anterior a una pieza ya curada, y después de secar la pieza durante una hora a 60°C, se obtuvo de nuevo un recubrimiento de ZnO reforzado con fluoruro de polivinilideno, con un contenido teórico de ZnO de aproximadamente el 67%. La conversión de ZnO a ZIF-8 fue realizada como en el párrafo anterior.

2.3 Espectroscopía

El instrumental utilizado para adquirir datos es un espectrofotómetro UV-visible Agilent / HP 8453, con el cual se ha estudiado la estabilidad de los materiales impresos en 3D en función de los disolventes utilizados en el procedimiento de extracción en fase sólida. Además, esta técnica ha sido utilizada para determinar la capacidad de extracción de Rodamina B con los dispositivos fabricados. Para el estudio de la cantidad de plástico que se disuelve se trabajó con cubetas de cuarzo a una absorbancia de 250 nm, ya que los restos de polímeros liberados de la pipeta en agua solo son observables en la región UV. Se utilizó como blanco el propio disolvente, y una longitud de onda de referencia a 350 nm para evitar posibles interferencias en la medida. Para las extracciones de Rodamina B, esta se ha medido a 555 nm, utilizando una corrección de longitud de onda a 700nm, y utilizando el mismo disolvente como blanco. En este caso se usaron cubetas de plástico.

2.4 Cromatografía líquida (HPLC)

Se utilizó un instrumento de cromatografía líquida HPLC modelo Jasco PU-4180 acoplado a un detector UV modelo Jasco MD-4017, con el cual se estudió la posibilidad de utilizar las piezas impresas para preconcentrar y detectar diferentes compuestos simultáneamente (fenoles y parabenos).

Las condiciones a las que se ha trabajado con los fenoles son: caudal 1 mL/min, fase móvil acetonitrilo/agua (40:60), y la fase estacionaria es una columna Kinetex EVO C18 (tamaño de partícula 5 μm , tamaño de poro 100 Å) de 150 x 4.6 mm (longitud x diámetro). Las separaciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente y la detección a 230 nm.

Para los parabenos se utilizó un caudal de 1 mL/min, y una fase móvil mezcla acetonitrilo/agua (45:55 v/v). Se utilizó la misma fase estacionaria que para los fenoles, y las separaciones fueron efectuadas a temperatura ambiente. En este caso, la detección fue realizada a 254 nm.

2.5 Microscopia electrónica

Para el estudio de la estructura de las fases sólidas inmovilizadas se utilizó una pequeña estructura de red de cubos con dimensiones idénticas a la utilizada en la punta de pipeta, la cual pudo ser introducida en el microscopio electrónico de barrido (SEM, HITACHI S-3400N), el cual se encuentra en los Servicios Científicotécnicos de la UIB.

2.6 Difracción de rayos X

Se recurrió a la difracción de rayos X de polvo para la obtención del difractograma de la red ZIF-8. El instrumental utilizado se encuentra en los Servicios Científicotécnicos de la UIB (Bruker D8 Advance A25). Con este instrumento se detectó la formación de recubrimientos cristalinos de ZIF-8 sobre las piezas diseñadas. Para ello se utilizaron redes impresas de cubos de mayor tamaño donde todas las aristas de los cubos miden 1 cm. La micro-difracción de rayos X nos permitió estudiar superficies en un área concreta, facilitando el estudio de los recubrimientos directamente sobre las caras de los cubos.

2.7 Fases sólidas y disoluciones

2.7.1 Fases sólidas

El polímero C18 se ha obtenido de un cartucho de extracción en fase sólida comercial marca Sep-Pak. La resina HLB se ha conseguido de un cartucho de extracción de la marca Oasis. Las resinas porosas de benceno hiperentrecruzado y carbono derivado de pirrol hiperentrecruzado han sido cedidas por el Grupo de Investigación de Materiales de la UIB.

2.7.2 Disoluciones

Disolución de fenoles (bisfenol-A, 4-tert-butilfenol, 4-tert-octilfenol) 1 mg/L: se pesaron aproximadamente 0.250 g de cada uno de los fenoles, y se disolvieron con agua mili-Q en un matraz de 250 mL. De este matraz se tomaron 0.05 mL y se añadieron a un matraz de 50 mL, el cual se llenó y enrasó con agua milli-Q.

Disolución de parabenos (metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno) 1 mg/L: análogo al método de disolución de fenoles.

Disolución metanol 80% (v/v): en un matraz de 50 mL se pesaron 10 g de agua, y se enrasó el matraz con metanol (grado HPLC).

Rodamina B 5 mg/L: por dilución partir de una disolución de rodamina B 2 g/L con agua milli-Q.

Disolución 2-metilimidazol: se preparó disolviendo 10 g en agua/metanol (50/50, V/V) y se enrasó a 100 mL. En algunos casos se utilizó dicha disolución preparada en metanol puro.

Disolución de fluoruro de polivinilideno (PVDF, 7.5% en peso): se disuelve 1 g de PVDF en 24 g de N,N-dimetilformamida (DMF). Para su correcta disolución, se deja en agitación a 100°C en campana de extracción, hasta la disolución total del PVDF.

3. Resultados y discusión

3.1 Estabilidad de los materiales impresos en 3D para aplicaciones de extracción en fase sólida

Se comprobó la estabilidad del polímero con el que se han fabricado las puntas de pipeta en función de la composición del disolvente utilizado como eluyente en el procedimiento de extracción en fase sólida. Si bien dicho material es estable en agua (Figura 6), podemos ver que al incrementar la cantidad de metanol en la mezcla va incrementando gradualmente la cantidad de polímero disuelto del material impreso 3D, imposibilitando su uso para aplicaciones de extracción directas en la zona UV. No obstante, no se observaron interferencias en la zona visible. Por lo tanto, evaluaremos los dispositivos de extracción diseñados de forma directa para la extracción de colorantes. Además, la extracción simultánea de compuestos que absorben en la zona UV será realizada, pero se requerirá su determinación por cromatografía líquida, con el fin de separar los analitos de interés de posibles interferencias creadas por los restos de polímero disuelto del soporte impreso en 3D.

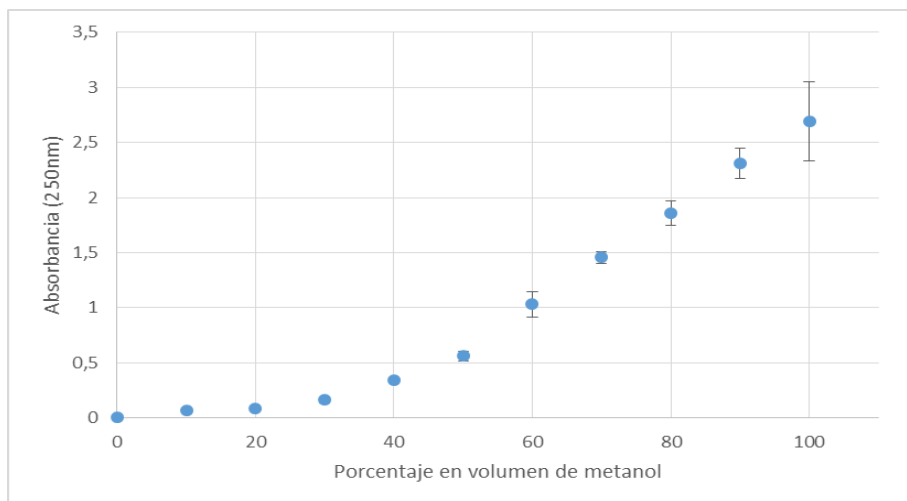


Figura 6. Residuos de polímero liberados por la punta pipeta impresa en 3D dependiendo de la proporción agua/metanol utilizada. Las barras indican la desviación estándar. Tres réplicas por punto.

Con el fin de minimizar este efecto, la punta de pipeta fue sumergida durante una hora en metanol, y lavada con agua antes de su uso. Al pipetear 1 mL de agua, las diferencias entre los datos se acentúan a medida que se incrementa el tiempo en el que la disolución se mantiene en el interior de la punta de pipeta (Figura 7).

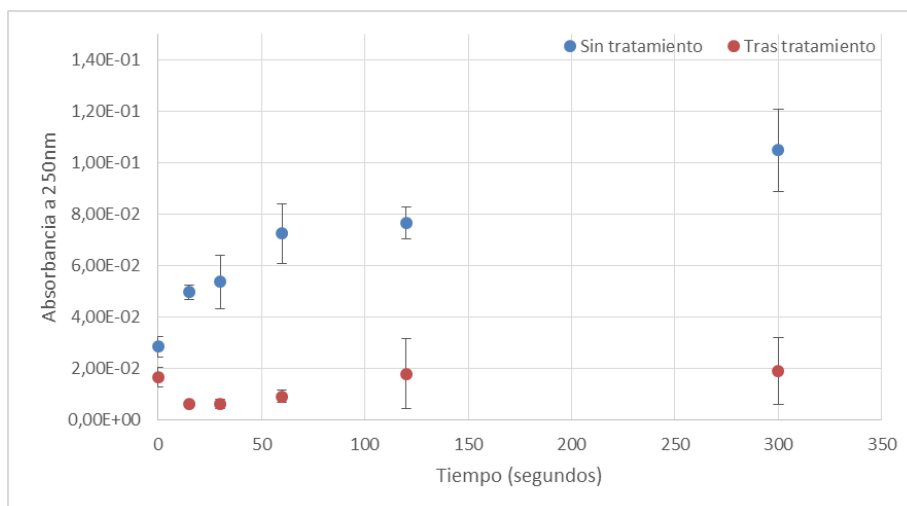


Figura 7. Comparación de la cantidad de polímero liberado por la punta de pipeta impresa en 3D sin haber realizado ningún tratamiento previo y después de haberla sumergido 1 hora en metanol. Las barras indican la desviación estándar. Tres réplicas por punto.

3.2 Diseño de las piezas

En la Figura 8 se detalla el diseño final de las puntas de pipeta fabricadas. La Figura 8a muestra la cabeza de la punta de la pipeta la cual contiene un soporte basado en una red de cubos interconectados para la inmovilización del material adsorbente. La Figura 8b

muestra el diseño del cuerpo de la punta de pipeta, el cual se fabricó para que esta tenga un volumen de 1 mL. La Figura 8c muestra las dos partes ensambladas con el soporte de matriz de cubos en su interior, la cual es la que se utilizará finalmente para las aplicaciones de extracción.

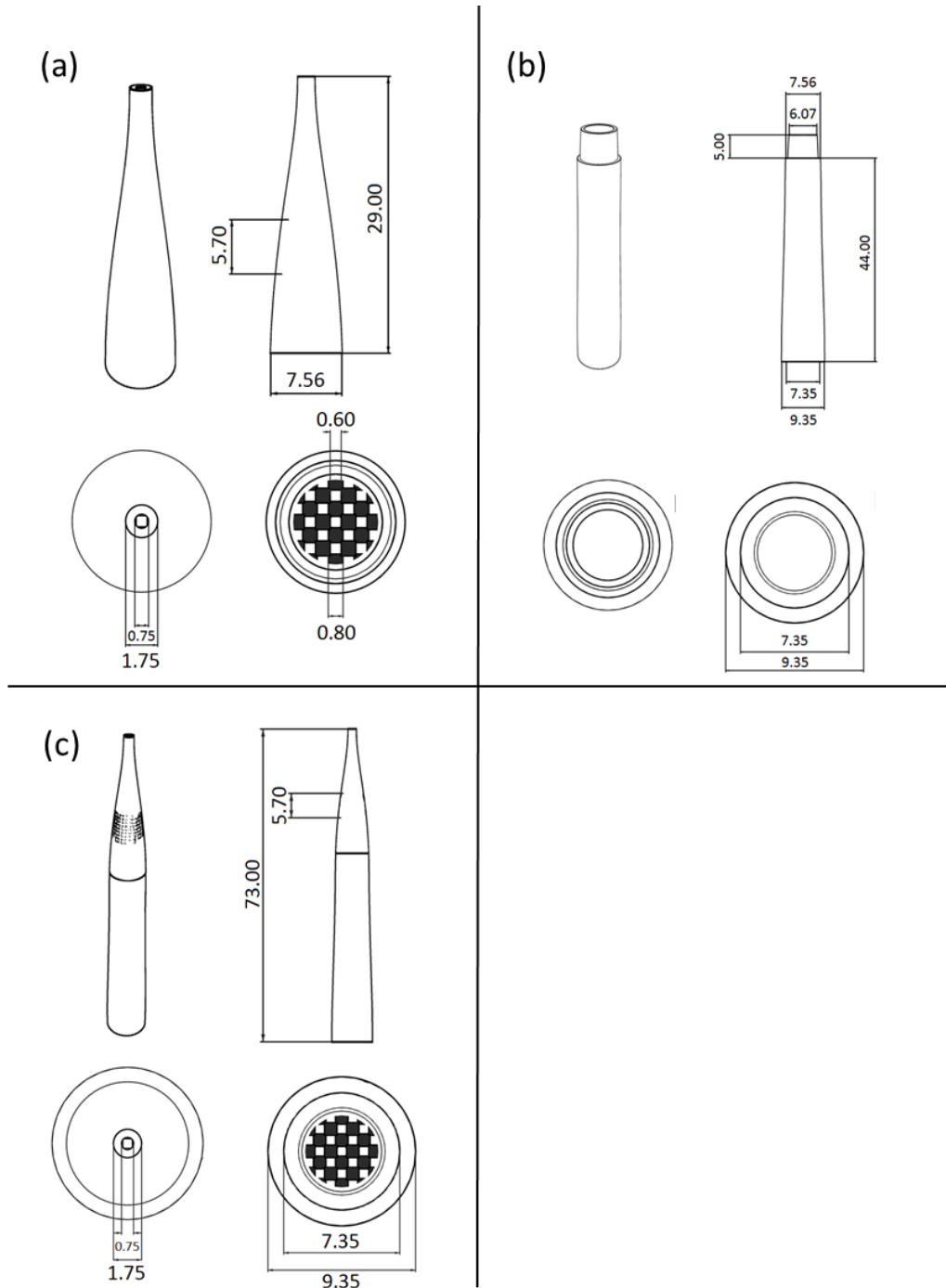


Figura 8. Diseños de las piezas impresas en 3D. Cabeza (a), cuerpo (b) y unión de las dos piezas (c). Las medidas se indican en milímetros. Para cada una de las partes se muestra en la zona superior izquierda la pieza con cierta perspectiva, en la zona superior derecha la parte frontal, y en las zonas inferior izquierda y derecha se muestran la vista superior e inferior, respectivamente.

Seguidamente, en las puntas de pipeta fabricadas se inmovilizaron satisfactoriamente diversos materiales adsorbentes para su posterior aplicación en extracción en fase sólida, según el método descrito en la sección anterior (Figura 9). Al realizar las dos piezas por separado evitamos que el adsorbente se adhiera por toda la punta de pipeta, y se concentre sólo en la zona de nuestro interés.

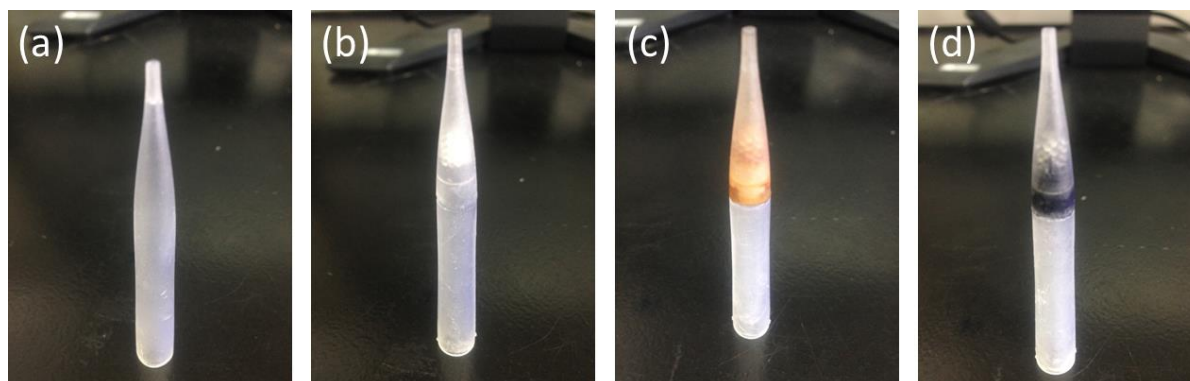


Figura 9. Imágenes de las puntas de pipeta obtenidas sin matriz de cubos (a), con cubos integrados sin adsorbente (b), con benceno hiperentrecruzado inmovilizado (c) y con carbono derivado de pirrol hiperentrecruzado inmovilizado (d).

3.3 Morfología de los recubrimientos realizados con diferentes fases sólidas

En las Figura 10(a-c) puede verse en detalle la morfología de la matriz de pequeños cubos interconectados impresa en el interior de la punta de la pipeta. En dichas imágenes puede apreciarse que el material impreso tiene una superficie lisa (excepto en los extremos), típica de materiales impresos en 3D utilizando la técnica SLA.

Con el método desarrollado, se inmovilizó la resina comercial Oasis-HLB en un dispositivo análogo y se realizaron imágenes por microscopia SEM a la misma magnificación. Como puede verse en la Figura 10(d-f), un denso y homogéneo recubrimiento del adsorbente comercial seleccionado puede apreciarse. Las zonas sin recubrir en la parte externa de la matriz de cubos se atribuyen a los procesos de lavado de los cubos. En este experimento los soportes se imprimieron aisladamente sin el resto de la estructura de la punta de pipeta, no quedando protegidos por esta, lo cual fue necesario para que pudiesen caber en el microscopio SEM.

Se realizó el mismo experimento evaluando materiales menos convencionales como el benceno hiperentrecruzado (Figura 11), o el carbón derivado de pirrol hiperentrecruzado (Figura 12). En ambos casos dichos materiales quedaron también eficientemente inmovilizados en la matriz de cubos impresa.

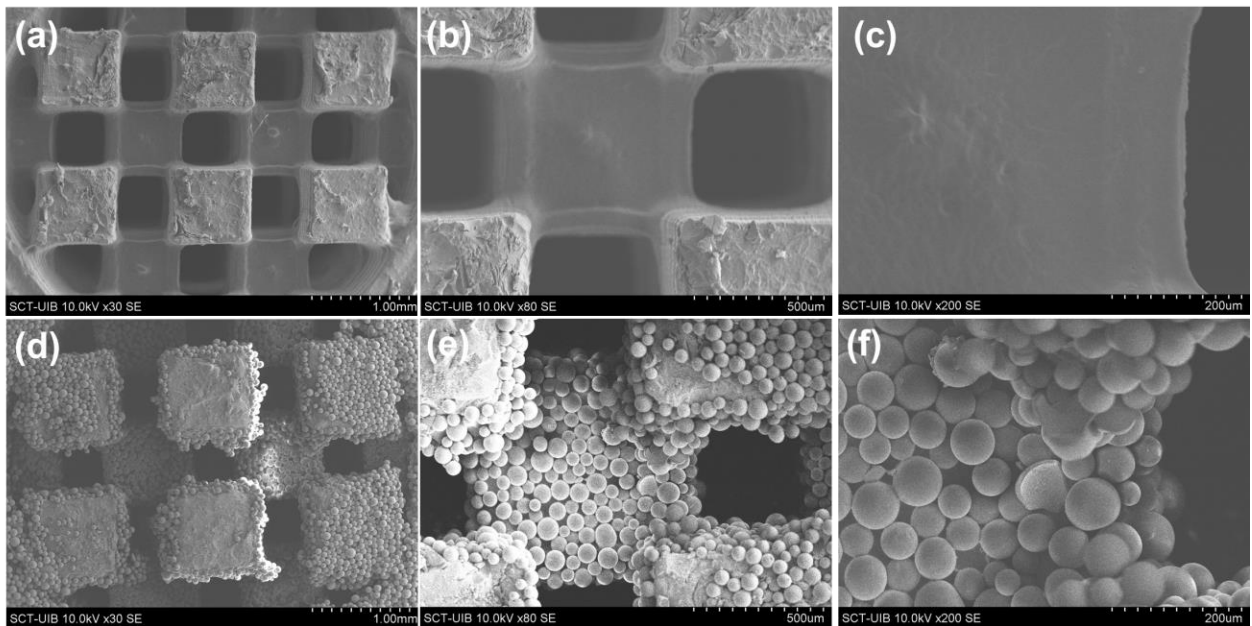


Figura 10. Imágenes SEM del soporte integrado en la punta de pipeta fabricada mediante impresión 3D a diferentes escalas de magnificación antes (a-c), y después de ser recubierto con resina Oasis-HLB (d-f). Imágenes (a) y (d) escala 1.00 mm, (b) y (e) escala 500 µm, (c) y (f) escala 200 µm.

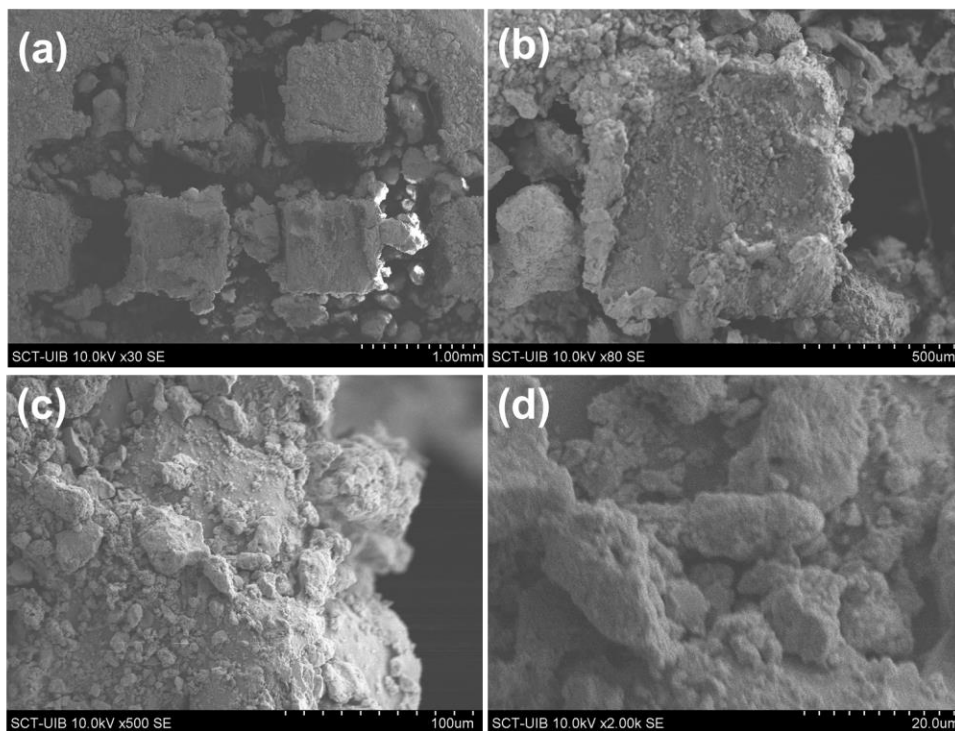


Figura 11. Imágenes SEM del soporte integrado en la punta de pipeta fabricada mediante impresión 3D a diferentes escalas después de ser recubierto con benceno hiperentrecruzado.

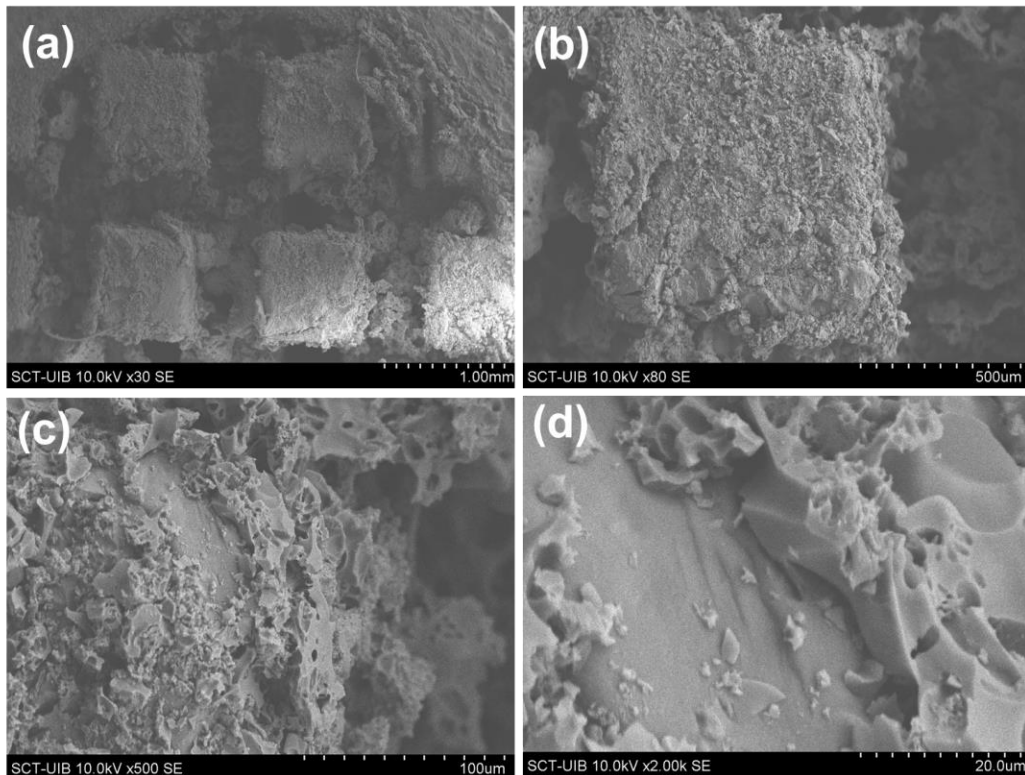


Figura 12. Imágenes SEM del soporte integrado en la punta de pipeta fabricada mediante impresión 3D a diferentes escalas después de ser recubierto con carbón derivado de pirrol hiperentrecruzado.

En el caso del recubrimiento con carbono derivado de pirrol hiperentrecruzado, se alargó una de las dimensiones de los cubos diseñados, imprimiéndolo en forma de barra. Dicha barra se recubrió con el material seleccionado, y fácilmente pudo ser cortada por la mitad, permitiéndonos ver la sección transversal de la pieza, y apreciar con mayor claridad la diferencia entre la superficie impresa 3D, y el recubrimiento con material poroso (Figura 13).

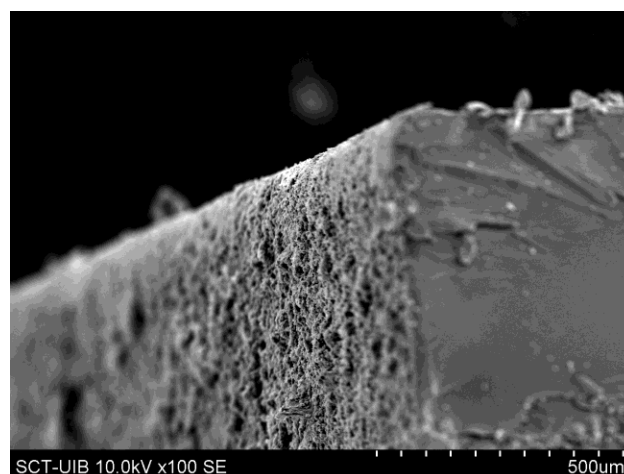


Figura 13. Imagen SEM de un corte transversal de una pieza impresa en 3D y recubierta con carbón derivado de pirrol hiperentrecruzado.

En el siguiente experimento, se inmovilizaron nanopartículas de ZnO y su posterior conversión a cristales porosos de ZIF-8. Siguiendo el mismo procedimiento que para los materiales anteriores, las nanopartículas de ZnO se depositaron sobre los soportes impresos en 3D (Figura 14). Si bien aparentemente no se aprecian cambios claros en la morfología del soporte, si se puede apreciar claramente el crecimiento de un determinado material recubriendo el dispositivo 3D después del segundo paso de la reacción de este con 2-metilimidazol (Figura 15). El crecimiento de dicho recubrimiento es atribuido a la coordinación de Zn(II) liberado por las nanopartículas de ZnO inmovilizadas sobre el material impreso 3D con el 2-metilimidazol. No obstante, su estructura cristalina deberá ser estudiada, para confirmar la presencia de ZIF-8.

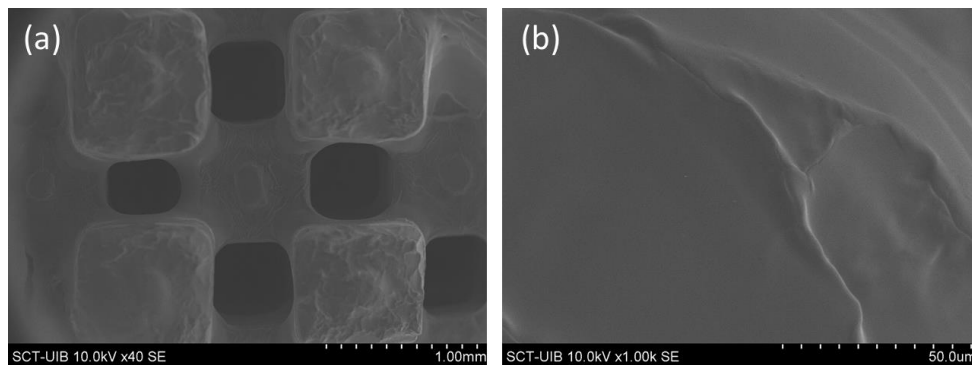


Figura 14. Imágenes SEM del soporte integrado en la punta de pipeta fabricada mediante impresión 3D con recubrimiento de nanopartículas de ZnO.

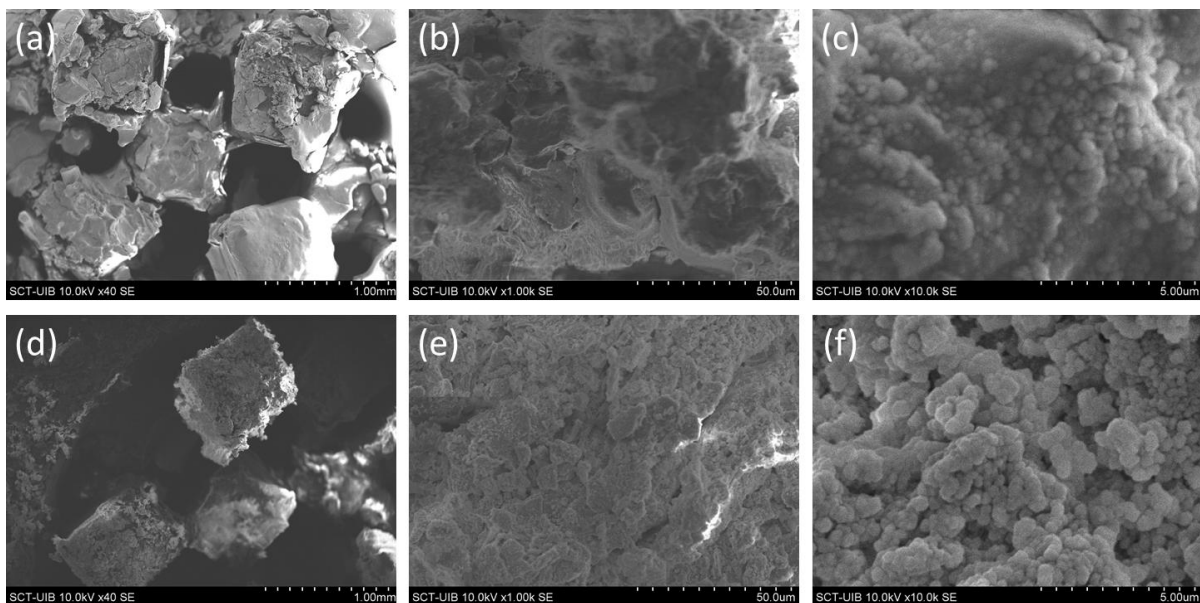


Figura 15. Imágenes SEM del soporte integrado en la punta de pipeta fabricada mediante impresión 3D después de la reacción entre las nanopartículas de ZnO (Figura 14) con 2-metilimidazol en disolvente 50/50 (v/v) agua/metanol (a-c), y disolvente 100% metanol (d-f). Imágenes (a) y (d) escala 1.00 mm, (b) y (e) escala 50.0 μ m, (c) y (f) escala 5.00 μ m.

Si bien en la imagen anterior se observa el crecimiento de un recubrimiento basado en pequeñas partículas en el rango de micrómetros (Figura 15c y Figura 15f), los recubrimientos obtenidos no fueron robustos y se desprendían del polímero impreso en 3D con facilidad (Figura 15a y Figura 15d). A modo de mejorar la robustez de dicho recubrimiento se aplicó el método alternativo anteriormente mencionado, en el cual se forma primero un recubrimiento de ZnO/PVDF sobre el soporte impreso 3D (Figura 16).

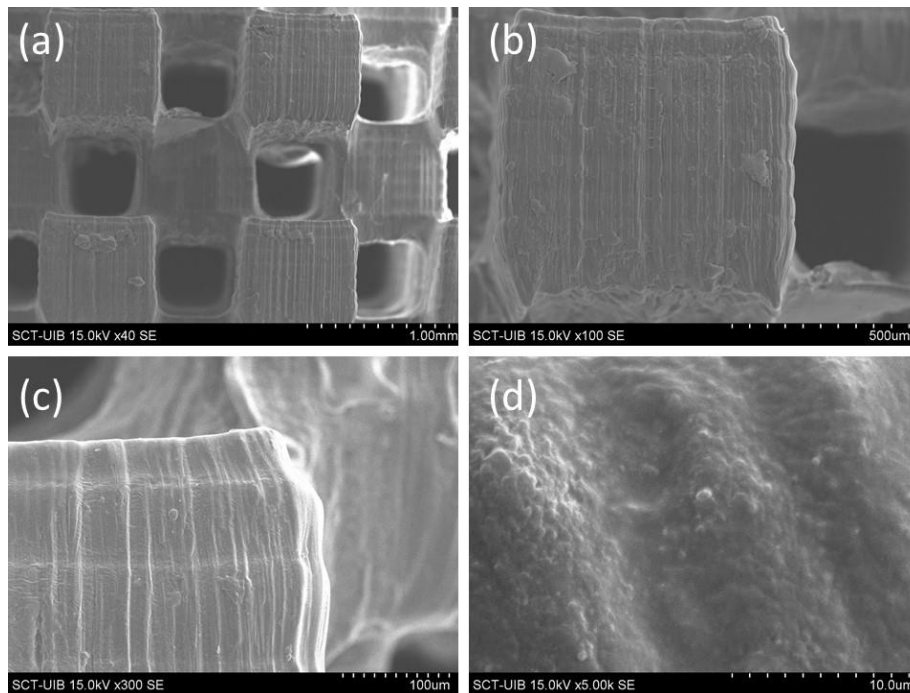


Figura 16. Imágenes SEM del soporte integrado en la punta de pipeta fabricada mediante impresión 3D a diferentes escalas después de ser recubierto con la membrana ZnO/PVDF.

Seguidamente, se realizó de nuevo la conversión del ZnO con 2-metilimidazol en metanol (Figura 17), o en una mezcla metanol/agua (50/50) (Figura 18). En ambos casos se puede observar el crecimiento de un recubrimiento bien definido, homogéneo, y bien inmobilizado en la superficie de las piezas impresas en 3D. Se aprecia en ambos casos el crecimiento de un material basado en pequeñas partículas de un tamaño aproximado de 1 µm.

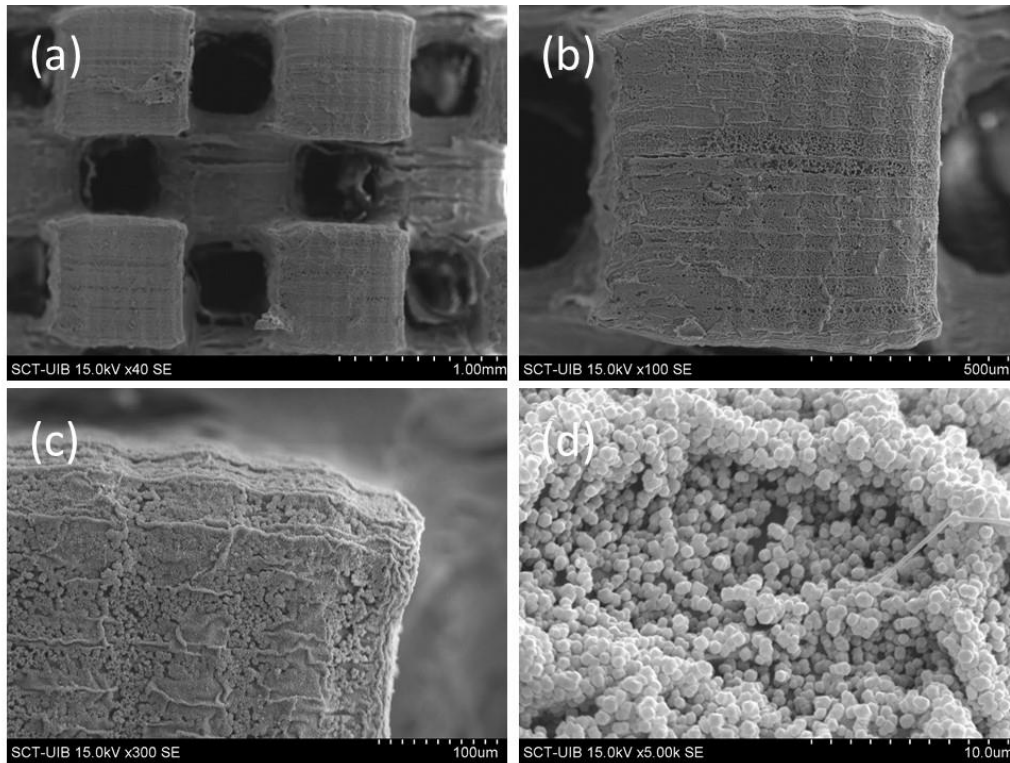


Figura 17. Imágenes SEM del soporte integrado en la punta de pipeta fabricada mediante impresión 3D a diferentes escalas después de recubierto con la membrana ZnO/PVDF después de la reacción del ZnO con 2-metilimidazol en disolvente 100% metanol.

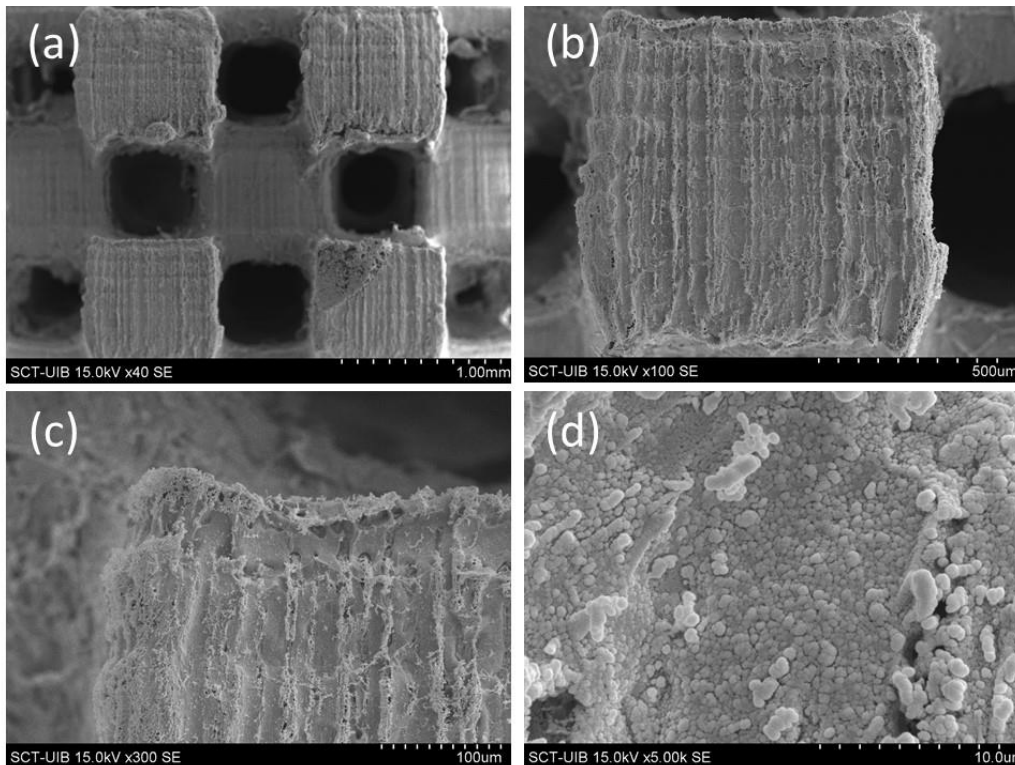


Figura 18. Imágenes SEM del soporte integrado en la punta de pipeta fabricada mediante impresión 3D a diferentes escalas después de ser recubierto con la membrana ZnO/PVDF después de la reacción de ZnO con 2-metilimidazol en disolvente 50/50 (v/v) agua/metanol.

3.4 Difracción de rayos X

Con el fin de confirmar la estructura cristalina de los materiales sintetizados en el apartado anterior, se realizaron sus correspondientes difractogramas de rayos X (Figura 19). En el difractograma obtenido del blanco podemos apreciar solo una banda ancha causada por el polímero utilizado para la impresión 3D. Después de la inmovilización de las nanopartículas de ZnO podemos apreciar varias bandas que aparecen a valores de $2\theta > 30^\circ$, las cuales se corresponden con datos bibliográficos del ZnO.^[18]

Después de la reacción entre el ZnO y el 2-metilimidazol incluso en metanol/agua (50/50) podemos apreciar nuevas bandas que aparecen sobre el soporte impreso 3D, en este caso a valores de $2\theta < 30^\circ$, las cuales coinciden con las bandas de difracción del material ZIF-8 (Figura 19).^[19]

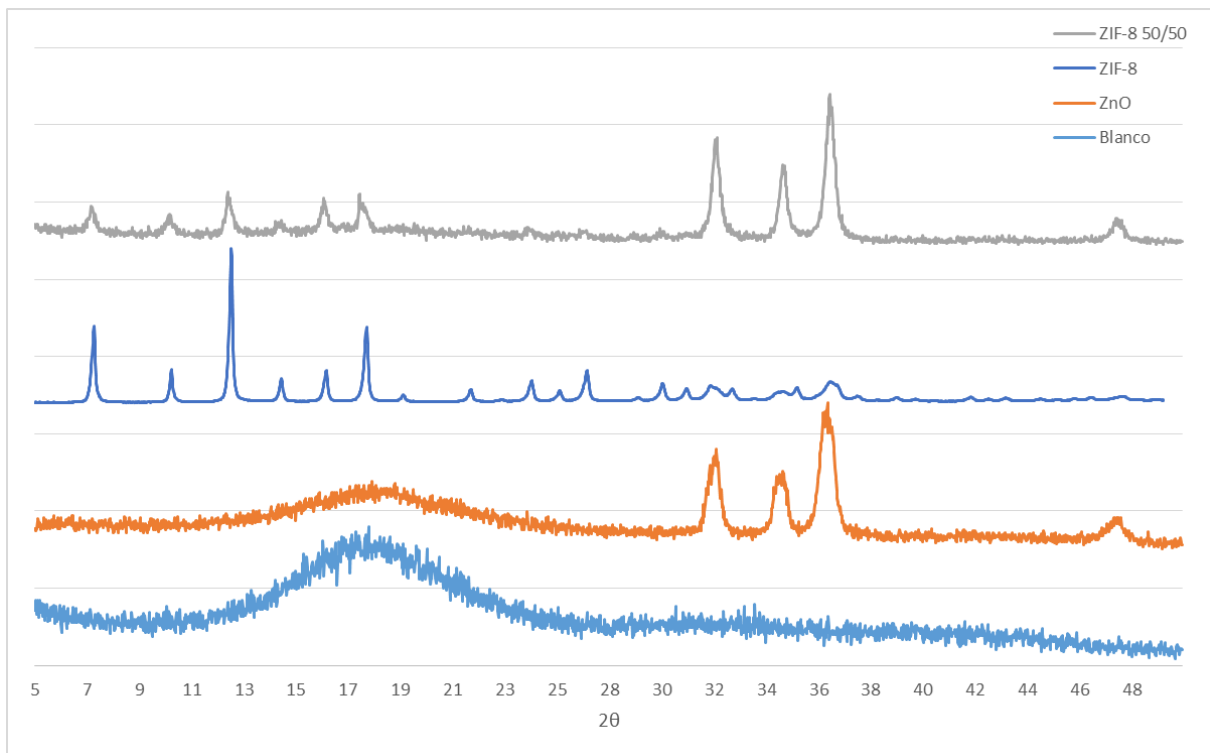


Figura 19. Comparación entre diferentes difractogramas normalizados de superficies de cubos impresos en 3D que han sido recubiertos con diferentes materiales (ZnO, ZIF-8 50/50 metanol/agua). Se incluye un difractograma de una superficie de un cubo impreso en 3D sin recubrir (blanco) y un difractograma de ZIF-8 puro preparado a partir de ZnO.

3.4 Estudios de capacidad de extracción

Tras obtener las puntas de pipeta con diferentes fases sólidas inmovilizadas, se estudió la capacidad de extracción de algunas de ellas como prueba de concepto para futuras aplicaciones. Para ello, se llenó una cubeta para espectrofotometría UV-vis con 3 mL de una

disolución acuosa de rodamina B (5 mg/L), y se midió su absorbancia. Se aspiró 1 mL de la solución contenida en la cubeta con una de las puntas de pipeta fabricadas en este trabajo, se esperaron 30 segundos, y se devolvió la disolución a la misma cubeta, volviéndose a medir su absorbancia. Este proceso se realizó consecutivamente 30 veces (Figura 20). Como se puede ver en dicha figura se fue extrayendo la rodamina B de la disolución gradualmente. Debido a su mayor capacidad de extracción, se decidió trabajar con el carbón derivado de pirrol hiperentrecruzado en los siguientes experimentos. Dichos experimentos fueron realizados también con una punta de pipeta que no tiene fase sólida inmovilizada. En este caso prácticamente no se extrajo rodamina B, confirmando que dicho colorante ha sido extraído prácticamente en su totalidad por la fase sólida inmovilizada en la punta de la pipeta, y no propiamente por el polímero que constituye esta. Una vez realizado dicho experimento, las puntas de pipeta se dejaron 10 minutos sumergidas en etanol para su limpieza, y su posterior reutilización.

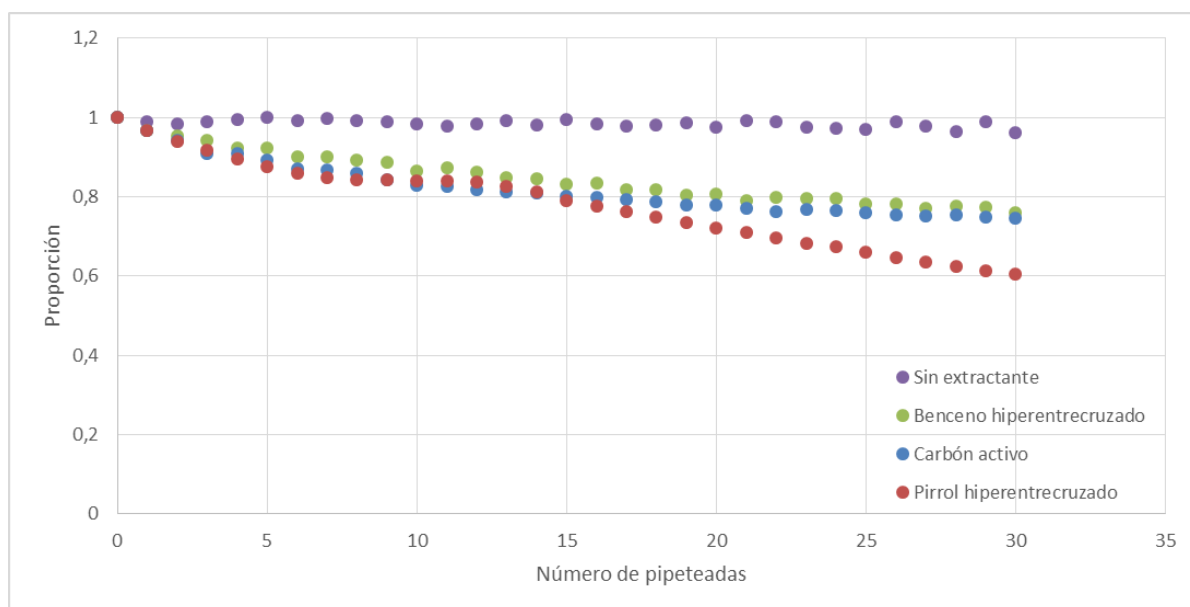


Figura 20. Extracción de rodamina B normalizada a lo largo de 30 tomas de muestra consecutivas con las puntas de pipeta fabricadas utilizando diferentes adsorbentes inmovilizados (benceno hiperentrecruzado, carbón activo comercial, carbón derivado de pirrol hiperentrecruzado).

3.5 Aplicación para extracción en fase sólida de contaminantes ambientales

Como prueba de concepto una disolución acuosa que contiene simultáneamente tres fenoles catalogados como contaminantes ambientales, fue pipeteada 10 veces con una punta de pipeta que contiene carbón derivado de pirrol hiperentrecruzado. Los contaminantes extraídos fueron eluidos de la punta de la pipeta con un volumen menor

(0.5 mL) de metanol/agua (80/20). Dicha disolución fue inyectada en un instrumento de cromatografía líquida (HPLC). En la Figura 21 se muestra un cromatograma de la inyección directa de los tres contaminantes, observándose claramente tres picos bien definidos y separados. Después de realizar la extracción de estos con una punta de pipeta sin ningún adsorbente inmovilizado no se observó ninguna mejora en términos de preconcentración para los dos primeros picos (bisfenol A y tert-butilfenol). No obstante, sí que se observó cierta preconcentración para el analito más retenido (tert-octilfenol). Al repetir el mismo experimento con el carbón derivado de pirrol hiperentrecruzado inmovilizado en la punta de la pipeta, si se observó una clara preconcentración de los tres analitos seleccionados, tal y como se puede apreciar en la mayor altura de los picos obtenidos. También resaltar la aparición de tres nuevos picos entre el segundo y el tercer analito, los cuales se atribuyen a monómeros u oligómeros del propio material de la punta de la pipeta, los cuales han sido disueltos por el eluyente. No obstante, la cantidad de polímero disuelta en el paso de elución es mínima, no apreciando deterioro alguno del dispositivo de extracción, pudiendo este ser reutilizado un amplio número de veces. Además, los tiempos de retención de estos picos no coincidieron con los de los analitos seleccionados, no interfiriendo en la cuantificación de estos.

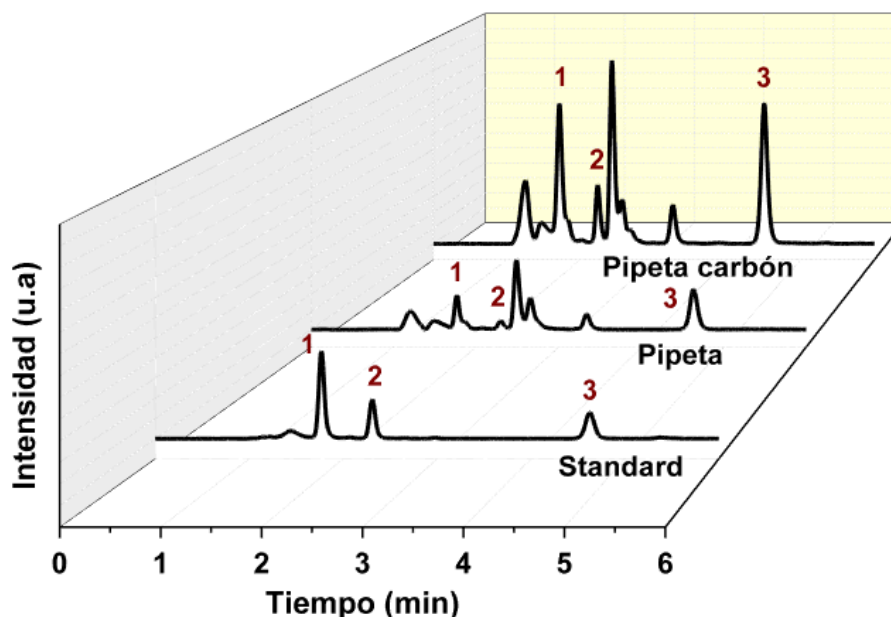


Figura 21. Cromatogramas de la inyección directa de una disolución estándar de 1 mg/L de bisfenol A (1), tert-butilfenol (2) y tert-octilfenol (3). Cromatogramas de la inyección de la misma disolución después de haber sido pipeteada 10 veces con un volumen de 1 mL, y eluida con un volumen de 0.5 mL de metanol 80%. Se compara la extracción usando una punta de pipeta impresa en 3D (pipeta), con la misma punta después de inmovilizarle carbón poroso de pirrol hiperentrecruzado (pipeta carbón).

A continuación, se decidió ampliar el espectro de aplicación de dicho dispositivo de extracción a otros analitos, seleccionando los parabenos como una mezcla de interés. En la Figura 22, se muestra un cromatograma para la separación de una mezcla de 4 parabenos extraída directamente con una punta de pipeta impresa en 3D, y con puntas de pipeta con distintos adsorbentes inmovilizados (Oasis HLB, Sep-pak C18, carbón derivado de pirrol hiperentrecruzado).

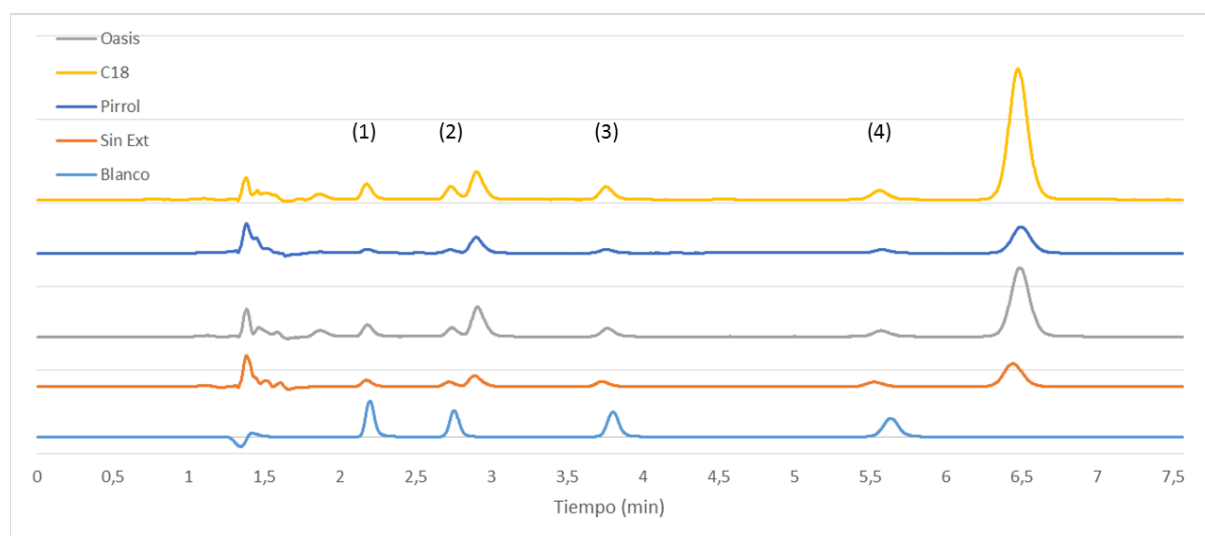


Figura 22. Cromatograma de la inyección directa de una disolución estándar de 1 mg/L de metilparabeno (1), etilparabeno (2), propilparabeno (3) y butilparabeno (4). Cromatogramas de la inyección de la misma disolución después de haber sido pipeteada 5 veces con un volumen de 1 mL, y eluida con un volumen de 0.5 mL de metanol 80%, con puntas de pipeta impresas en 3D con diferentes fases sólidas inmovilizadas.

En todos los casos se pueden observar los picos correspondientes a los parabenos, los cuales no solaparon con los picos generados por la propia punta de pipeta al entrar en contacto con la disolución del eluyente. En la Tabla 1, se detallan los tiempos de retención de los cuatro parabenos, y el tanto por ciento extraído. Podemos ver que en este caso los mejores resultados fueron obtenidos utilizando una resina C18 comercial extrayendo los parabenos seleccionados entre un 42% y un 60%, porcentajes mucho mayores que los obtenidos con la punta de pipeta sin adsorbente inmovilizado (15-29%).

Tabla 1. Tiempos de retención y porcentaje de analito extraído para la extracción de parabenos con puntas de pipeta con diferentes fases sólidas inmovilizadas.

	Sin extractante		Oasis		C18		Pirrol	
	tR*	Extracción	tR	Extracción	tR	Extracción	tR	Extracción
Metilparabeno	2.17	21	2.18	38	2.18	48	2.18	11
Etilparabeno	2.72	15	2.74	27	2.73	42	2.73	10
Propilparabeno	3.73	25	3.77	38	3.76	60	3.76	17
Butilparabeno	5.53	29	5.57	36	5.56	52	5.58	20

*tR, tiempo de retención en minutos.

4. Conclusiones

Se ha diseñado una nueva configuración de punta de pipeta mediante impresión 3D que nos permite integrar en ella fases sólidas para realizar aplicaciones de preparación de muestra en el campo de la química analítica. Con este propósito, se ha incluido una matriz de cubos interconectados impresa en el interior de la punta de pipeta, a la que se han adherido diferentes fases sólidas mediante un proceso de fotopolimerización.

En las condiciones adecuadas, se han podido extraer determinados contaminantes ambientales de muestras acuosas para su posterior análisis por cromatografía líquida.

Además se estudió la viabilidad de inmovilizar nanopartículas de ZnO directamente, o con la ayuda de polímeros en dichas puntas de pipeta, para su posterior conversión en cristales de la red metalo-orgánica ZIF-8, la cual ha sido sintetizada con éxito, y nos servirá para el desarrollo de aplicaciones futuras de dichos dispositivos para la extracción y degradación de contaminantes ambientales.

5. Bibliografía

- [1] Kitson, P. J., Symes, M. D., Dragone, V., Cronin, L. (2013). Combining 3D printing and liquid handling to produce user-friendly reactionware for chemical synthesis and purification. *Chem. Sci.*, 4, 3099–3103.
- [2] Manzano, J. S., Weinstein, Z. B., Sadow, A. D., Slowing, I. I. (2017). Direct 3D Printing of Catalytically Active Structures. *ACS Catal.*, 7, 7567–7577
- [3] Calderilla, C., Maya, F., Cerdà, V., Leal, L. O. (2018). 3D printed device for the automated preconcentration and determination of chromium (VI). *Talanta*, 184, 15–22.
- [4] Lee, J. S. M., Briggs, M. E., Hasell, T., Cooper, A. I. (2016). Hyperporous carbons from hypercrosslinked polymers. *Adv. Mater.*, 28, 9804-9810.
- [5] Rezg, R., El-Fazaa, S., Gharbi, N., Mornagui, B. (2014). Bisphenol A and human chronic diseases: Current evidences, possible mechanisms, and future perspectives. *Environ. Int.*, 64, 83-90.

- [6] Park, Y. D., Jang, J. H., Park, J. E., Kim, J. H., Kim, E. C., Song, Y. J., Kwon, H. J. (2014). Analysis of parabens in dentifrices and the oral cavity. *Biomed. Chromatogr.*, 28, 1692–1700.
- [7] Wang, H., Wang, C., Wu, W., Mo, Z., Wang, Z. (2003). Persistent organic pollutants in water and surface sediments of Taihu Lake, China and risk assessment. *Chemosphere*, 50, 557–562.
- [8] Hinckley, D. A., Bidleman, T. F. (1989). Analysis of pesticides in seawater after enrichment onto C8 bonded-phase cartridges. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 995–1000.
- [9] Caban, M., Lis, E., Kumirska, J., Stepnowski, P. (2015). Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE-GC-MS(SIM) method based on Speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization. *Sci. Total Environ.*, 538, 402–411.
- [10] Robles-Molina, J., Lara-Ortega, F. J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J. F., Molina-Díaz, A. (2014). Multi-residue method for the determination of over 400 priority and emerging pollutants in water and wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1350, 30–43.
- [11] Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keeffe M., Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 10186–10191.
- [12] Zhu, Q.-L., Xu, Q. (2014). Metal–organic framework composites. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5468–5512.
- [13] Gu, Z. Y., Wang, G., Yan, X. P. (2010). MOF-5 metal-organic framework as sorbent for in-field sampling and preconcentration in combination with thermal desorption GC/MS for determination of atmospheric formaldehyde. *Anal. Chem.*, 82, 1365–1370.
- [14] Zhou, Y.-Y., Yan, X.-P., Kim, K.-N., Wang, S.-W., Liu, M.-G. (2006). Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials. *J. Chromatogr. A*, 1116, 172–178.
- [15] Yang, S., Ye, F., Zhang, C., Shen, S., & Zhao, S. (2015a). In situ synthesis of metal–organic frameworks in a porous polymer monolith as the stationary phase for capillary liquid chromatography. *The Analyst*, 140(8), 2755–2761.
- [16] Li, H., Jiang, L., Dong, W., Zhang, E., Ji, Z. (2017). Preparation and characterization of ZnO/ZIF-8 composite with selective photoelectrochemical responses. *Mater. Lett.*, 201, 165–168.
- [17] Ghani, M., Picó, M. F. F., Salehinia, S., Cabello, C. P., Maya, F., Berlier, G., Saraji, M., Cerdà, V., Palomino, G. T. (2017). Metal-organic framework mixed-matrix disks: Versatile supports for automated solid-phase extraction prior to chromatographic separation. *J. Chromatogr. A*, 1488, 1–9.
- [18] Talam, S., Karumuri, S. R., Gunnam, N. (2012). Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. *ISRN Nanotechnol.*, 2012, 1–6.
- [19] Gross, A. F., Sherman, E., Vajo, J. J. (2012). Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidazolate frameworks. *Dalton Trans.*, 41, 5458.