



**Universitat de les
Illes Balears**

Facultat de Ciències

Memòria del Treball de Fi de Grau

Avaluació de carbonis magnètics derivats de xarxes metal-loorgàniques d'estructura zeolítica per a l'extracció automatitzada d'analits d'interès

Maria Del Mar Bauzà Flores

Grau de Química

Any acadèmic 2015-16

DNI de l'alumne: 41571660B

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:

Xarxes metal-loorgàniques; ZIF-67; carbonis magnètics nanoporosos; extracció en fase sòlida

AGRAÏMENTS

M'agradaria poder expressar els meus més profunds agraïments a tot els membres de l'àrea de Química Analítica de la Universitat de les Illes Balears que m'han donat suport per a la realització d'aquest treball, però de manera especial a les persones, les quals, m'han ajudat i han intervingut per a què aquesta memòria de treball de fi de grau es pugui veure concretada.

Als Drs. Víctor Cerdà i José Manuel Estela per la confiança depositada amb mi i per haver-me atorgat la plaça d'alumne col·laborador a aquest estiu passat tenint l'oportunitat i el plaer d'haver pogut treballar i formar part del seu equip.

Als Drs. Fernando Maya i Rejane Mara Frizzarin, per a la seva col·laboració, per tot el suport rebut, per la seva disposició, per cada una de les seves valuoses aportacions i pel seu tracte tan amable.

No volia oblidar-me mencionar, també, a tots als companys de laboratori, pel suport brindat, pels moments compartits durant tot aquest temps i per fer-me sentir, gràcies al seu tracte, part de l'equip. A la meua família i amics, pel seu suport i ànims continus.

ÍNDEX

1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. Xarxes metal·loorgàniques: consideracions generals	1
1.2. Detalls estructurals de les xarxes metal·loorgàniques del tipus ZIF-67	2
1.3. Detalls estructurals dels carbonis derivats de les xarxes metal·loorgàniques del tipus ZIF-67.....	3
1.4. Necessitat de les tècniques d'automatització.....	4
1.5. Surfactants i el problema de la seva contaminació.....	4
1.6. Antecedents i objectius del treball present	6
1.6.1. Antecedents	6
1.6.2. Objectius.....	7
2. TÈCNiques INSTRUMENTALS	8
2.1. Difracció de raigs X	8
2.2. Microscopia electrònica	9
2.3. Adsorció física de gasos.....	9
2.4. Extracció en fase sòlida.....	10
2.5. Anàlisi per injecció seqüencial (SIA).....	11
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ	12
3.1. Síntesis i carbonització del ZIF-67.....	12
3.2. Caracterització cristal·logràfica	13
3.3. Caracterització morfològica.....	14
3.4. Caracterització textural	15
3.5. Sistema SIA dissenyat i mètode d'anàlisi utilitzat	16
3.5.1. Equipament	17
3.5.2. Metodologia	18
3.6. Aplicació a l'extracció de surfactants	19
4. CONCLUSIONS	20
5. BIBLIOGRAFIA	21

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Xarxes metal·loorgàniques: consideracions generals

Les xarxes metal·loorgàniques (MOFs, *Metal-Organic Frameworks*) es tracten de sòlids cristal·lins, els quals, estan formats per la unió d'ions o d'agregats metàl·lics mitjançant lligands orgànics multidentats (*figura 1*) obtenint tota una sèrie de materials d'estructura i composició química molt variada amb una elevada porositat i superfície específica.

Aquesta elevada superfície específica sol variar entre 1000 i 4000 m²g⁻¹, tot i que, en alguns casos pot arribar a ésser de fins 7000 m² g⁻¹,¹ per lo que, això explica que gran part del volum total d'aquests materials sigui espai buit. Tot i així, és important mencionar que aquestes xarxes presenten una elevada estabilitat tèrmica.

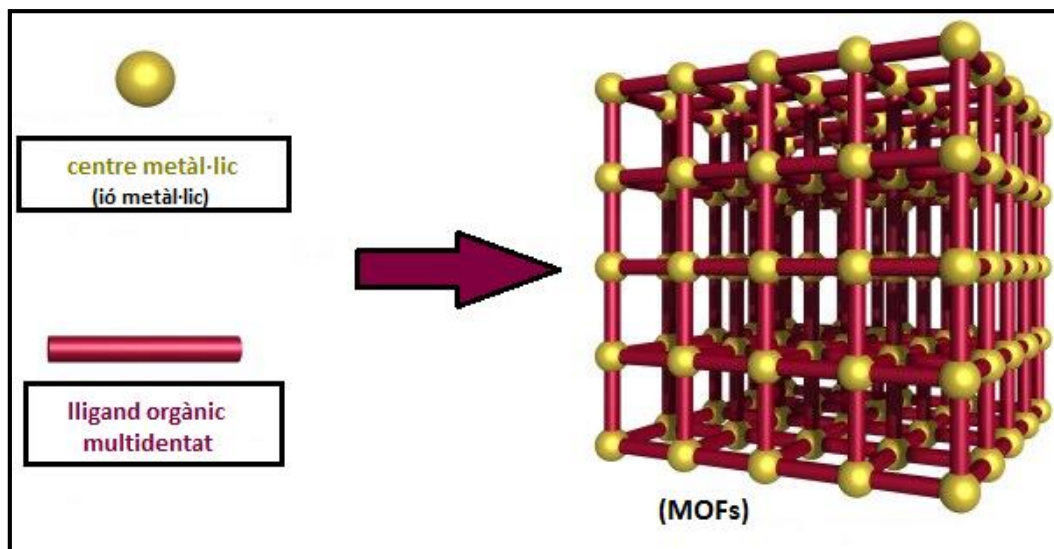


Figura 1. Formació estructural de les xarxes metal·loorgàniques (MOFs).²

Les xarxes metal·loorgàniques solen presentar un sistema de canals ordenats de dimensions variables depenent de la naturalesa i longitud de les molècules de lligand utilitzades, així com de la química de coordinació dels centres metàl·lics presents, el que permet modular la mida del porus mitjançant la selecció adequada del lligand i dels centres metàl·lics.³⁻⁷

Pel que fa a la seva síntesis, generalment, es dur a terme mitjançant un mètode solvotermal; els cristalls van creixent lentament a partir d'una dissolució dels precursors orgànics e inorgànics, a pressió, temperatura i pH determinats.

Tot i que s'han utilitzat una gran varietat d'ions metàl·lics, especialment metalls de transició,⁸⁻¹¹ també podem trobar xarxes metal·loorgàniques formades per metalls alcalins^{12,13} i alcalinoterris.^{13,14} A més, tenen la particularitat de que es poden utilitzar un gran nombre de molècules orgàniques diferents per a unir els centres metàl·lics donant lloc a l'obtenció de diversos materials.^{3,9,10}

Per tant, gràcies a les característiques esmentades: elevada superfície específica i porositat, i estructura i composició química variables, les xarxes metal·loorgàniques son materials molt versàtils amb aplicacions potencials en camps molt diferents com per exemple separació i emmagatzematge de gasos,¹⁶ catàlisis,^{9,17-22} sensors químics²³⁻²⁵ i emmagatzematge i alliberació de fàrmacs.²⁶⁻²⁸

1.2. Detalls estructurals de les xarxes metal·loorgàniques del tipus ZIF-67

Les xarxes metal·loorgàniques del tipus ZIF-67 pertanyen a la família de xarxes metal·loorgàniques denominada *Zeolitic imidazolate frameworks* (ZIFs) tractant-se d'un nou tipus de cristalls porosos²⁹ amb estructures tridimensionals, els quals, són construïts a partir d'ions metàl·lics (Fe, Co, Cu, Zn, Co) coordinats tetraèdicament mitjançant enllaços pont d'imidazol (*figura 2*).

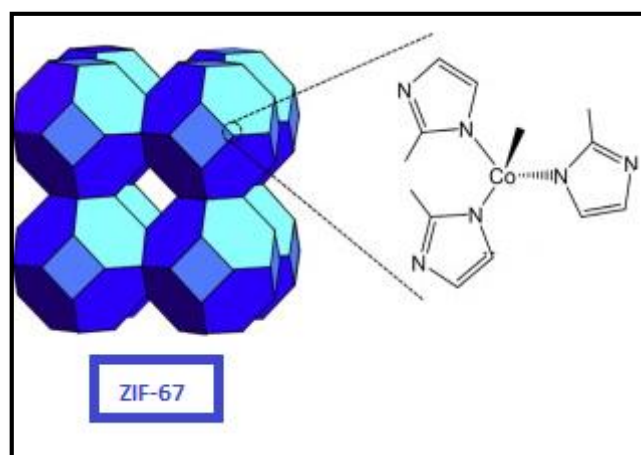


Figura 2. Estructura química del ZIF-67 adaptada de la referència amb permís de Elsevier.³⁰

Degut a que l'angle (M-Im-M) és similar al de l'estructura de les zeolites (Si-O-Si), com es pot apreciar a la *figura 3*, fa que presentin una topologia tetraèdrica similar respecte a la seva estructura (distribució d'àtoms).

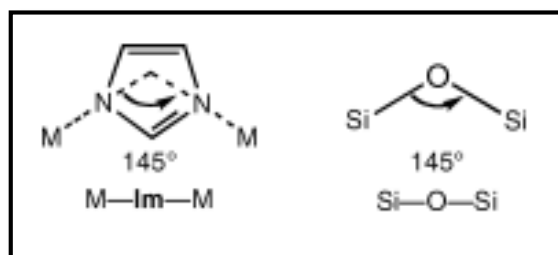


Figura 3. Estructures de M-Im-M i Si-O-Si reproduïdes de la referència.³¹

Les estructures cristal·lines ZIF es basen en les xarxes de les zeolites (estructures d'aluminosilicats-tetraèdriques): Si(Al) i el pont d'oxigen són reemplaçats per ions de metalls de transició (Co a n'el cas del ZIF-67) i el seu enllaç amb els àtoms de nitrogen de composts imidazòlics. Els porus són regulars i tenen una forma i un tamany controlat depenent de l'estructura molecular del imidazol seleccionat.

Pel que fa al seu volum intern, és buit, tot i que, es tracta d'una xarxa cristal·lina molt estable en la que els cations, majoritàriament, estaran en posicions extrareticulars, és a dir, en les cavitats. L'espai buit no necessàriament ha d'estar ocupat per cations sinó que, també, pot estar ocupat per altres elements.

Per a aquest motiu seran molt útil en catàlisi perquè són molt estables a altes temperatures tant en la seva estructura com en la seva composició, de manera que, es tractaran d'un tipus de xarxes potencialment atractives a causa de la seva estructura altament porosa, al seu gran volum i a la capacitat d'absorció de CO₂.

Per tant, la química de coordinació d'ions metàl·lics amb imidazols simètrics permet accés a una gran varietat de ZIFs degut a la flexibilitat amb la que els enllaços i els metalls es poden variar. L'alta porositat i l'estabilitat tèrmica i química fa que siguin els candidats ideals per a noves aplicacions tals com la separació i emmagatzematge de gasos o bé, per a la captura selectiva de CO₂ entre d'altres aplicacions descrites a la literatura científica.

1.3. Detalls estructurals dels carbonis derivats de les xarxes metal·loorgàniques del tipus ZIF-67

Els sòlids porosos són usats, tradicionalment, com a adsorbents o catalitzadors degut a la seva alta àrea específica. Els materials porosos es divideixen en tres classes: microporosos (<2nm), mesoporosos (2-50 nm) i macroporosos (>50 nm) (figura 4).

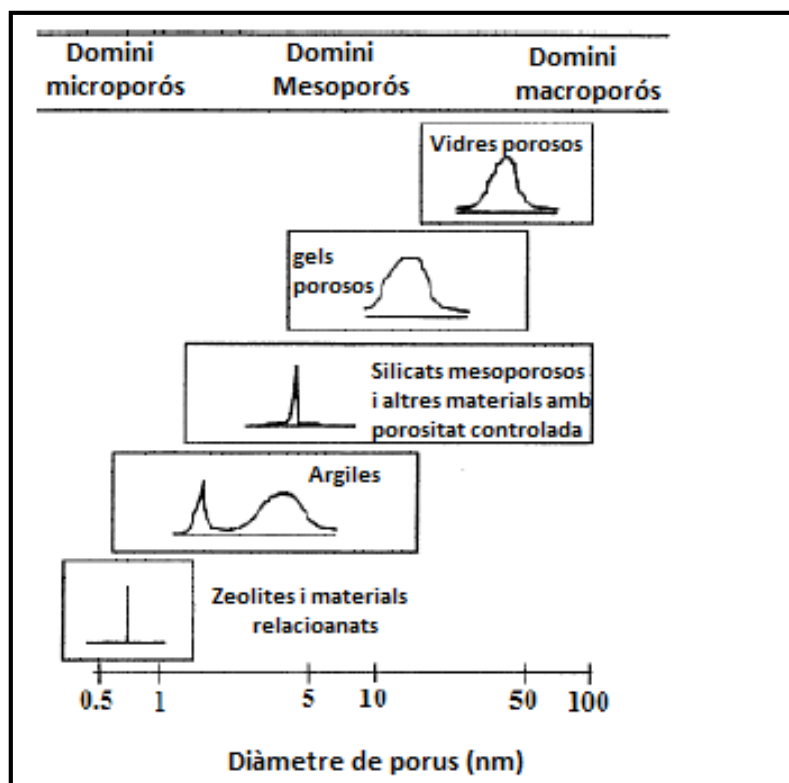


Figura 4. Exemples de materials micro-, meso- i macroporosos, mostrant el domini i les distribucions del tamany dels porus.

Els carbonis porosos³²⁻³⁸ són una família de materials porosos, els quals, es caracteritzen per presentar una alta àrea superficial amb una distribució periòdica de porus amb diàmetres uniformes. Respecte a les seves propietats fisicoquímiques depenen de la naturalesa química dels components orgànics e inorgànics i de la sinèrgia entre els seus components així com del seu grau d'organització i àrea específica.

La combinació de la mida, estructura i topologia, ens dona una àmplia varietat d'aquest tipus de carbonis. La constitució bàsica de la seva estructura és l'enllaç covalent C-C, el qual, és un enllaç molt fort en la naturalesa.

Recentment, s'han descobert una nova sèrie de carbonis porosos que s'obtenen per la carbonització directa de xarxes metal·loorgàniques de tipus ZIF en atmosfera inert. Per una part, el lligand imidazolic serveix com a font de carboni, el qual estarà dopat amb nitrogen, mentre que, per l'altra part, el metall del ZIF s'agrega en forma de nanopartícules metàl·liques que en el cas del ZIF-67 tenen propietats magnètiques.

La forma homogènia i ben definida, el seu gran volum, la seva alta estabilitat tèrmica i la relativa resistència hidrotèrmica i mecànica són paràmetres importants, els quals, ens porten a importants aplicacions³⁹⁻⁴² en l'adsorció, separació de molècules, intercanvi iònic, catàlisi, etc.

1.4. Necessitat de les tècniques d'automatització

El desig d'augmentar la qualitat de vida ha fet els controls de qualitat i la conservació del medi ambient uns dels temes preferents de la ciència contemporània. Els químics analítics tenen un paper fonamental en l'avaluació de l'impacte que exerceixen un nombre considerable de substàncies sobre el medi ambient i en els productes industrials, com fàrmacs, aliments, etc.

Per avaluar la incidència de les diferents substàncies cal desenvolupar metodologies analítiques apropiades que permetin l'obtenció d'un gran nombre de dades, amb nivells de selectivitat i sensibilitat cada vegada més exigents, en períodes de temps cada vegada més curts i amb costos raonablement baixos.

En l'actualitat és de gran importància potenciar noves metodologies analítiques que permetin realitzar un gran nombre de determinacions amb una mínima demanda de recursos materials i humans. El creixent nombre de controls analítics requerits en àrees com la salut, medi ambient o l'alimentació fa sorgir la necessitat d'automatització dels processos analítics.

L'automatització té la capacitat de proporcionar una major reproductibilitat en minimitzar la influència del factor humà, a més d'incrementar la velocitat d'anàlisi, ja que fa possible la realització d'un major nombre d'anàlisis en un menor temps.

Les tècniques d'anàlisi en flux també permeten la reducció del consum de reactius, amb el consegüent benefici mediambiental i econòmic. Tot això, juntament amb la disponibilitat comercial d'instrumental i els avantatges econòmics que reporta a mig i llarg termini la seva incorporació als laboratoris tant d'investigació com industrials, són raons a les quals atribuir l'auge d'aquests sistemes automatitzats d'anàlisi.

1.5. Surfactants i el problema de la seva contaminació

Els tensioactius (també anomenats *surfactants*) són substàncies que influeixen per mitjà de la tensió superficial en la superfície de contacte entre dues fases. És important fer menció que el terme "*surfactant*" prové de "*Surface active agent*" (agent actiu de superfície)⁴³.

Al situar-se en superfície, els tensioactius, trenquen els ponts d'hidrogen de l'aigua disminuint la tensió superficial de la mateixa. No totes les molècules tenen caràcter tensioactiu, per lo que, les

característiques que ha de reunir una molècula per a que sigui considerada un surfactant o tensoactiu són les següents:

- La cadena hidròfoba ha de tenir almenys 8 àtoms de carboni (com més llarga major caràcter hidròfob).
- Presència d'un grup altament polar en la seva estructura.
- Capacitat de formar micel·les. Denominem micel·la al conjunt de molècules que constitueixen una de les fases dels col·loides, o dit d'una altra manera, conglomerat de molècules que formen una monocapa biològica quan es troba en fase col·loide i que té certes propietats tensioactives.

Es tracten de molècules amfipàtiques, és a dir, molècules que tenen un extrem polar (hidròfil) i un extrem apolar (hidròfob), per lo que tendeixen a estar en superfície, submergint la part polar en l'aigua i la part apolar fora d'ella. Vegem-ho en la *figura 5*.

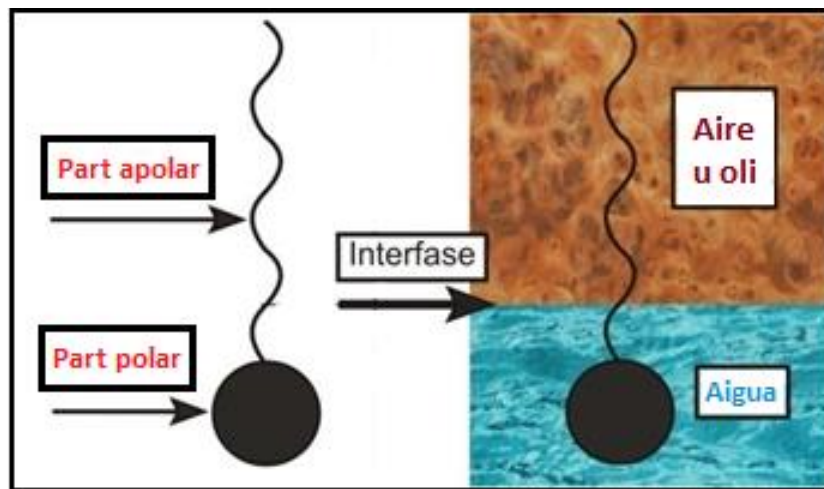


Figura 5. Estructura d'un tensoactiu: part hidròfoba e hidròfila.

A la memòria present, s'ha utilitzat el dodecil sulfat de sodi (SDS). Aquest, consta de una cadena hidrocarbonada apolar i una zona polar (ió sulfat). A la *figura 6* trobem la seva estructura química.

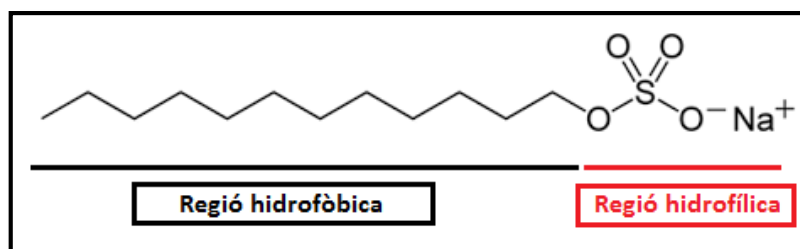


Figura 6. Estructura química del surfactant utilitzat, SDS.

Les propietats físiques d'una dissolució d'un col·loide electrolític, com l'SDS, depenen de la seva concentració, alterant-se de forma brusca quan aquesta arribi a un determinat valor. Aquesta concentració es coneix com a la concentració micel·lar crítica (c.m.c).

L'explicació d'aquest fet consisteix en que concentracions properes a la c.m.c, els electròlits de cadena llarga (a n'aquest cas, l'ió dodecil sulfat) comença a agregar-se. De tal forma que, al unir-se en grups d'aproximadament 100 unitats, formen esferes, amb les càrregues unides en la perifèria i la cadena hidrocarbonada a l'interior.

La gran varietat de productes comercialitzats, unida a l'increment que experimenta el seu consum, propicia un augment de la freqüència d'incorporació dels mateixos a les aigües dels abocaments domèstics e industrials.

De manera que, els problemes mediambientals que provoquen aquestes substàncies poden resumir-se en:

- Augment del pH de les aigües residuals (valors superiors a 12).
- Problemes d'eutrofització : alts nivells de fòsfor o altres anions que a elevades concentracions poden ser un problema ambiental.
- Solubilització d'ions pesats: com el plom o el mercuri, els quals, poden entrar a formar part del cicle de l'aigua. Són tòxics i poden ocasionar problemes mutagènics.
- Augment dels nivells de clor o composts organoclorats, els quals, presenten caràcter tòxic i carcinogen.
- Efecte sobre la coagulació i sedimentació en plantes de depuració.
- Producció d'escumes.

1.6. Antecedents i objectius del treball present

1.6.1. Antecedents

La topologia, la composició química, l'elevada superfície específica i l'alta porositat es tracten de característiques importants, les quals, posseeixen les xarxes metal·loorgàniques d'estructura zeolítica imidazòlica (ZIFS) (*zeolitic imidazolate frameworks*).

Aquest tipus de xarxes estan sent objecte d'una gran activa investigació orientada a una major comprensió de les seves propietats fisicoquímiques i a l'estudi de la seva potencial aplicació en diferents camps: ús com a catalitzadors, sistemes de separació i emmagatzematge de gasos, sensors químics o bé, per a l'emmagatzematge i alliberació de fàrmacs entre d'altres.^{9,16-28} A més a més, en els darrers anys, s'han proposat les primeres aplicacions analítiques d'aquest tipus de materials.⁴⁴

Entre els diversos aspectes, els quals, ens interessa caracteritzar a l'hora de la possible aplicació pràctica d'aquestes xarxes ,com a adsorbents, es troben la seva capacitat i cinètica d'adsorció^{45,46}, que depèn en gran mesura de les seves propietats: químiques, morfològiques i texturals, així com de la seva estabilitat tèrmica i química.

Alguns ZIFS en ser carbonitzats en atmosfera inert es transformen en petites partícules de carbonis porosos, els quals, contenen nanopartícules magnètiques en el seu interior. Aquest, és el cas del ZIF-67, format per cobalt i 2-metilimidazol.

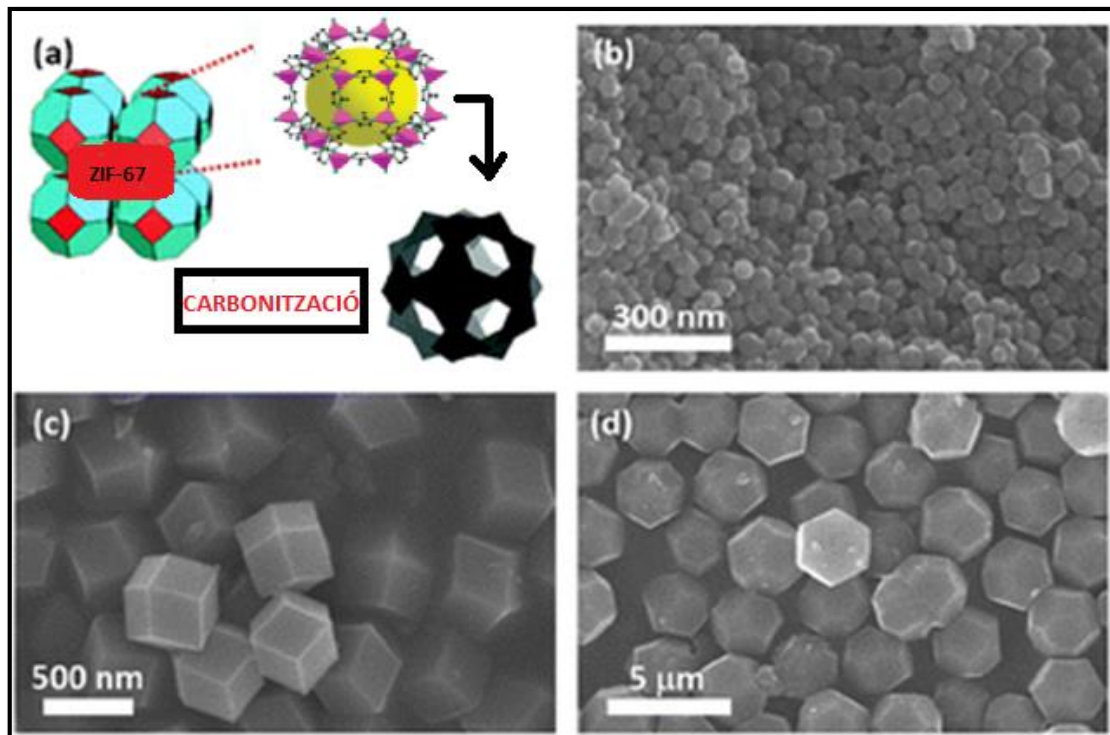


Figura 7. (a) Esquema del procés de carbonització del ZIF-67, (b, c, d) Imatges de microscopia electrònica. Adaptació de la referència amb permís de la Royal Society of Chemistry.⁴⁷

Per tant, l'ús de materials magnètics serà avantatjós per aplicacions d'extracció d'analits d'interès en mostres aquoses, ja que aquests poden ser separats de la mostra mitjançant l'acció d'un camp magnètic. Concretament, en sistemes d'extracció en fase sòlida automatitzada, els materials magnètics ens permetran crear columnes d'extracció auto-contingudes per un camp magnètic, evitant sobreprensions en el sistema.

1.6.2. Objectius

En el treball present es proposa la preparació i l'avaluació de la viabilitat de l'ús de carbonis porosos derivats de ZIFs, per poder per primera vegada estudiar el seu comportament com a materials per a l'extracció en fase sòlida en sistemes automatitzats d'anàlisi en flux.

A més, es durà a terme una caracterització estructural, morfològica i textural d'aquests materials emprant difracció de raigs x, microscopia electrònica tant de rastreig com de transmissió, així com la caracterització de la seva àrea específica mitjançant tècniques d'adsorció-desorció de nitrogen a 77K.

Finalment, es plantejarà un disseny i construcció d'un analitzador automàtic per a la implementació de procediments d'extracció en fase sòlida emprant partícules magnètiques mitjançant l'anàlisi d'injecció seqüencial (SIA).

2. TÈCNiques INSTRUMENTALS

2.1. Difracció de raigs X

La difracció de raigs X és tracta d'una tècnica per a determinar la disposició dels àtoms dins un cristall, per lo que, un feix de raigs X colpeja el cristall i causa que el feix de llum s'estengui en diverses direccions específiques.

La caracterització cristal·logràfica de les xarxes metal·loorgàniques es va dur a terme mitjançant la difracció de raigs X en la seva modalitat de pols microcristal·lina^{48,49}, tenint en compte que, en els sòlids cristal·lins aquest fenomen compleix la llei de Bragg:^{50,51}

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

On: "n" és un nombre enter; "λ" és la longitud d'ona de la radiació incident; "d" és l'espaiat interplanar; "θ" és l'angle d'incidència i "hkl" són els índex de Miller de la línia de difracció considerada.

La llei de Bragg es caracteritza perquè ens permet calcular els espaiats interplanars, "d" (si es coneix la longitud d'ona de la radiació utilitzada, "λ") a partir del difractograma, on es troba representada la intensitat del feix difractat en front de l'angle de difracció (2θ) corresponent a les distintes reflexions del feix de raigs X.

De manera que, una vegada coneixem els espaiats, doncs, es possible assignar els índex a les reflexions, i d'aquesta manera podem determinar la simetria cristal·lina i els diferents paràmetres de xarxa, que són les dimensions de la cel·la unitat i els angles entre els eixos.

Les mesures de difracció, les quals, s'han realitzat en els sòlids sintetitzats es varen dur a terme a temperatura ambient utilitzant un difractòmetre de raigs X Siemens D5000 equipat amb un monocromador secundari i un detector de centelleig.

A la següent taula s'hi especifiquen les condicions experimentals utilitzades:

Radiació	CuKα (λ = 1.54056 Å)
Interval angular (2θ)	5-50°
Tamany de pas	0,01°, 2θ
Temps de residència	1 segon/pas
Voltatge	40 kV
Intensitat	30 mA
Obertura de les esclatxes col·limadores	2,0.2,0.2,2 mm

Taula 1. Condicions instrumentals per a l'obtenció del difractograma

2.2. Microscopia electrònica

La microscopia electrònica és una tècnica, la qual, requereix instruments d'alta complexitat i personal altament especialitzat. Hi ha dues modalitats: la microscopia electrònica de transmissió (TEM) i la microscopia electrònica de rastreig (SEM).

De tal manera que, per a la caracterització morfològica dels materials sintetitzats, es van utilitzar ambdues modalitats. Aquestes tècniques es caracteritzen perquè tenen la capacitat de proporcionar-nos imatges amb una gran profunditat de camp ja que permeten enfocar simultàniament zones més o menys elevades de la mostra.

Les micrografies, les quals, es presenten a n'aquest treball es van obtenir amb un microscopi electrònic de rastreig Hitachi S-3400N i un microscopi electrònic de transmissió Hitachi H-600 ABS operant a 15 kV. A més a més, és important tenir en compte que per evitar possibles problemes com, per exemple, una acumulació de càrrega elèctrica, les mostres foren recobertes per vaporització amb una capa fina d'or.

2.3. Adsorció física de gasos

Un procés d'adsorció física de gasos és, fonamentalment, un fenomen termodinàmic ja que si es posen dues fases, α i β , (entenem per fase tota part d'un sistema homogeni en tota la seva extensió) en contacte, apareix espontàniament una regió, en la que el seu gruix (s) sol ser de l'ordre de diversos diàmetres de la molècula del gas que s'adsorbeix. Les dues fases implicades són la superfície i el gas o vapor.

Aquest tipus de processos sobre la superfície d'un sòlid es divideixen en dues modalitats en funció de la fortalesa de la interacció adsorbent-adsorbat: física, que dóna lloc a l'adsorció física o fisorció; i química, que condueix a l'adsorció química o quimisorció. Un dels gasos més utilitzats és el nitrogen, el qual, s'adsorbeix físicament per a caracteritzar texturalment a un sòlid.

L'adsorció física implica només forces dispersives, per tant, els calors d'adsorció seran baixos i de l'ordre del calor latent de vaporització o sublimació de l'adsorbat. La fisorció és tracta d'un procés reversible e inespecífic ja que es pot produir en totes les posicions superficials, inclús pot progressar més enllà de la monocapa i produir-se en multicapes.

La quantitat absorbida d'un gas per a un sòlid depèn de la temperatura i pressió, així com de la naturalesa del gas i del sòlid. De manera que, per a un sistema concret, a temperatura constant, la variació de la quantitat adsorbida amb la pressió constitueix una isoterma d'adsorció.

Les isoterms d'adsorció no presenten sempre la mateixa forma, ja que hi ha apreciables diferències en la textura porosa del sòlid i amb els valors relatius de les energies de interacció adsorbat-adsorbent i adsorbat-adsorbat.

S'han proposat varies classificacions^{52,53} però la que és més adequada i acceptada en l'actualitat és la proposta per *Brunauer, Deming, Deming i Teller* (BDDT)⁵⁴ que distingeix 5 tipus d'isoterms, si bé s'inclou, a més, un sisè tipus que ha estat identificat en els últims anys. Els sis tipus d'isoterms d'adsorció segons la IUPAC es mostren a la *figura 8*.

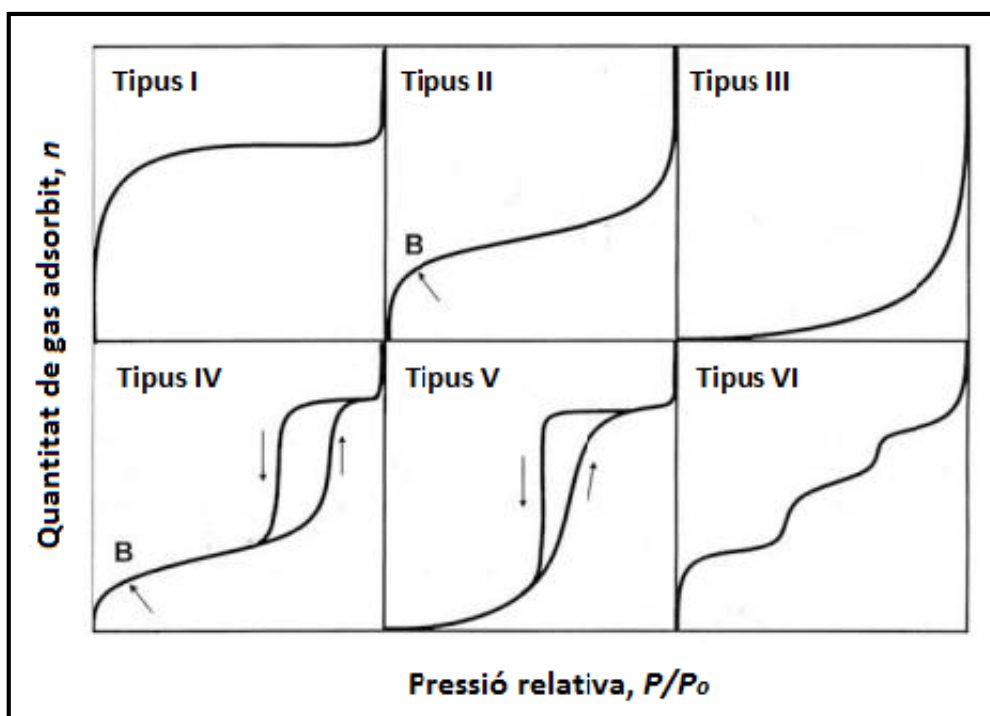


Figura 8. Tipus d'isotermes d'adsorció segons la IUPAC.

Quan les interaccions adsorbat-adsorbat són menyspreables en front a les interaccions adsorbat-adsorbent, s'obtenen les isotermes del tipus I, II, IV i VI; en el cas contrari, s'obtenen les del tipus III i V.

Les isotermes del tipus I es presenten en sòlids microporosos, mentre que les del tipus II i III s'obtenen amb adsorbents sense porus i amb una superfície específica molt alta o amb adsorbents que posseeixen un espectre continu de meso i macroporus fins a una pressió relativa pròxima a 1. Les isotermes del tipus IV i V són típiques d'adsorbents mesoporosos i en darrer lloc, la isoterma del tipus VI és característica de sòlids no porosos amb una superfície molt uniforme.

És important fer menció que aquesta classificació és només orientativa, ja que existeixen isotermes que presenten característiques específiques de dos o més tipus i que, per tant, no poden ser assignades a cap d'ells en particular.

Les isotermes d'adsorció-desorció contenen informació sobre la superfície específica, de tal forma que, la determinació d'aquest paràmetre requereix la interpretació de la isoterma mitjançant l'ús de models més o menys simplificats. Entre ells, el més utilitzat per a la determinació de superfícies específiques, és el mètode Brunauer-Emmet-Teller (BET)⁵⁵.

La determinació experimental de les isotermes d'adsorció que es presenten en aquesta memòria va ser realitzada per el Dr. Jose B. Parra del Instituto Nacional de Carbon (CSIC, Oviedo) amb un instrument automàtic Micromeritics ASAP 2020, utilitzant N₂ com a adsorbat i He per a calibrar els volums morts que no són susceptibles de mesura directa. A més a més, abans de dur a terme l'adsorció de N₂, les mostres varen ser prèviament desgasificades a 150°C durant 6 hores.

2.4. Extracció en fase sòlida

La tècnica d'extracció en fase sòlida (SPE) és tracta d'un procés de preparació de mostra, el qual, es basa en la partició selectiva d'un o més composts, d'acord amb les seves propietats físiques i químiques, entre

dues fases. La primera fase és un sòlid adsorbent, mentre que, la segona fase sol ser un líquid, però també pot ser una emulsió, un gas o un fluid supercrític.

Aquest tipus de tècnica utilitza l'afinitat dels diversos soluts (dissolts o suspesos) en un líquid (mostra) per a un sòlid a través del qual es fa passar la mostra (fase estacionària) per separar una mescla en components desitjats i no desitjats.

S'ha utilitzat aquesta tècnica amb els propòsits de: concentrar i purificar les mostres pel seu anàlisi, eliminar possibles components d'interferència de la matriu i les concentracions selectives i per l'aïllament selectiu d'analit d'interès.

És una tècnica molt senzilla i ràpida, la qual, es pot acoplar a altres tècniques de separació, es pot automatitzar i és molt efectiva per extreure composts polars o apolars de mostres líquides. A més, actualment, es tracta d'una de les tècniques més usuals en el tractament i concentració de mostres abans del seu anàlisi.

2.5. Anàlisi per injecció seqüencial (SIA)

L'anàlisi per injecció seqüencial (SIA) va ser proposat a l'any 1990 per J.Ruzicka i G.Marshall³⁶ com una alternativa al FIA. És un sistema, el qual, destaca per la seva gran versatilitat i robustesa, lo qual, fa que es tracti d'una de les millors opcions per als assajos al laboratori, la supervisió de processos industrials i mediambientals.

És una tècnica de flux discontinua basada en l'aspiració seqüencial de volums precisos de mostra i reactius en un bucle de càrrega, que són dispensats després dins del bucle de reacció per inversió del flux, amb el que s'aconsegueix un estalvi considerable de mostra i reactius.

L'ús d'una vàlvula de selecció ha permès la incorporació de mòduls i reactors auxiliars, els moviments endavant-enrere, l'explotació de sistemes de flux detingut, i el desenvolupament de determinacions multiparamètriques unint diferents detectors i utilitzant reactius apropiats.⁵⁷

Aquest tipus de sistema està monitoritzat per optimitzar cada un dels passos d'un assaig, per lo que, d'aquesta manera hem obtingut una alta reproductibilitat, un baix consum de reactius i hem minimitzat la generació de residus.

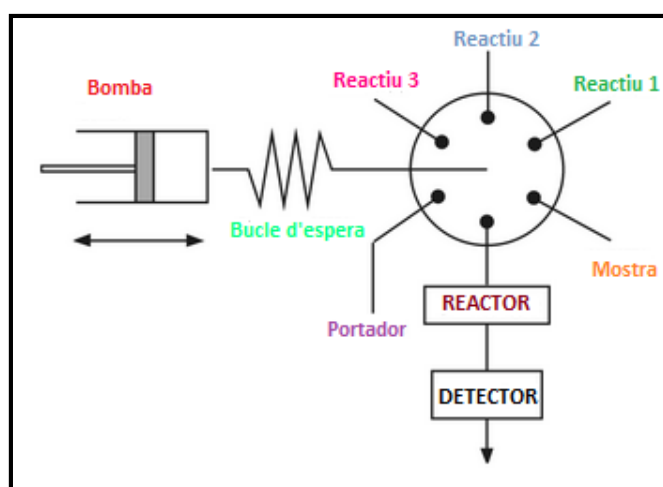


Figura 9. Esquema general de un sistema SIA.

Conjuntament amb la vàlvula de selecció es poden usar diferents tipus d' impulsors de líquids però l'ús de bombes de pistó bidireccional ha permès la manipulació de petits volums de mostra i reactius amb elevada precisió.⁵⁸

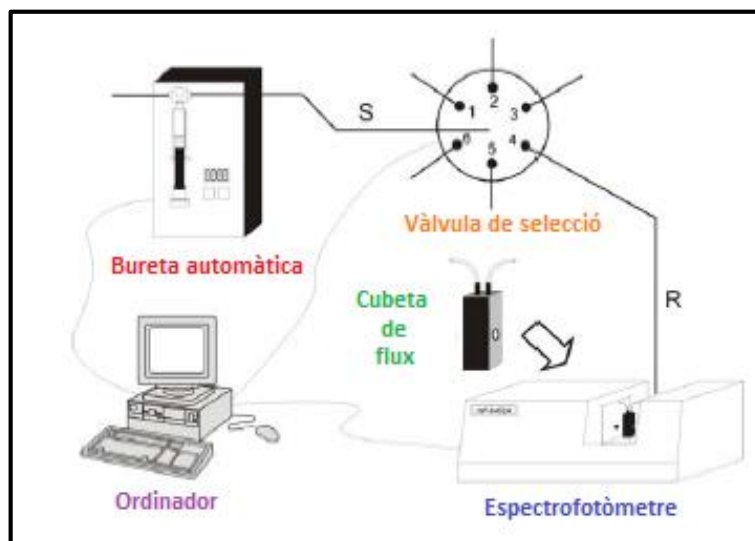


Figura 10. Sistema SIA amb bomba de pistó i detecció espectrofotomètrica.

A més la impulsió seqüencial i no simultània de les dissolucions, que té lloc al SIA, dona lloc a temps de residència més llargs per aconseguir l'apropiada barreja entre reactius i mostra, en ser aquesta produïda únicament per la dispersió de les dissolucions.

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. Síntesis i carbonització del ZIF-67

Els cristalls de tipus ZIF-67 es van preparar a temperatura ambient mitjançant un mètode de precipitació. Aquests, van ser sintetitzats de la següent manera: es van dissoldre 4 mmol de nitrat de cobalt (II) hexahidratat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 100 ml de metanol (CH_3OH) (dissolució 1) i simultàniament es van dissoldre 14 mmol de 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$) en 100 ml de metanol (CH_3OH) (dissolució 2).

Tot seguit, la dissolució 2 es va anar afegint lentament a la dissolució 1, de tal forma que, la barreja resultant es va agitar a temperatura ambient durant 2 hores formant-se un precipitat. El precipitat format es va recollir després de diverses centrifugacions i es va rentar 4 vegades amb etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Els cristalls resultants es van assecar a una temperatura de 60°C durant 6 hores i es van deixar a atmosfera inert durant 12 hores.

Finalment, es va dur a terme l'etapa de carbonització mitjançant un flux de nitrogen (creant d'aquesta manera una "atmosfera inert"). La temperatura a l'interior del forn va anar augmentant, gradualment, des de temperatura ambient a la temperatura objectiu (800°C) amb una velocitat d'encalentiment d' $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Una vegada es va arribar a la temperatura objectiu (800°C), aquesta es va mantenir durant 6 hores.

3.2. Caracterització cristal·logràfica

L' anàlisi estructural es va dur a terme mitjançant difracció de raigs X en la seva modalitat de pols microcristal·lina. Per a les mesures de difracció es va utilitzar un difractòmetre Siemens D5000, operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.1.

A continuació, la *figura 11* mostra els difractogrames de les mostres ZIF-67 i ZIF-67-C obtingudes seguint el mètode de síntesis i el de carbonització tractats en la secció 3.1. Aquests difractogrames resultaren ser els corresponents a l'estructura tipus ZIF-67 sense que s'hagin pogut detectar pics corresponents a altres fases cristal·lines.

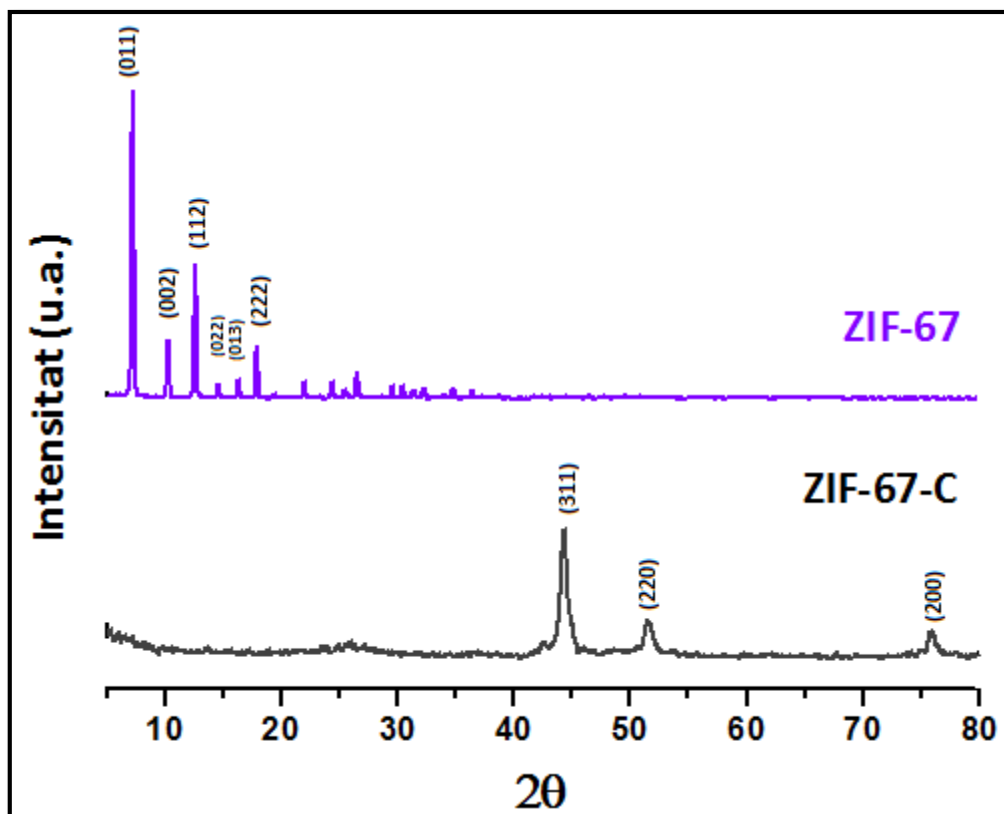


Figura 11. Difractograma de raigs X de les mostres ZIF-67 i ZIF-67-C.

Si observem el difractograma obtingut podem apreciar-ne pics estrets e intensos, per lo que, aquestes dues característiques juntament amb l'elevada relació senyal/fons són clars indicatius de que s'han obtingut materials amb una elevada cristal·linitat.

Veiem que a n'el cas del ZIF-67, els pics apareixen en angles de difracció baixos (<40 graus), i que coincideixen amb els del ZIF-67. No obstant això, amb l'augment de la temperatura i una vegada duit a terme el procés de carbonització (ZIF-67-C) aquests pics desapareixen i n'apareixen tres nous, els quals, es caracteritzen per angles de difracció alts (> 40 graus).

L'aparició d'aquests tres nous pics posa de manifest la presència de nanopartícules de Co, les quals, són propenses a l'oxidació en l'aire i les causants de les propietats magnètiques que posseeixen aquest tipus de materials.

3.3. Caracterització morfològica

La morfologia de les mostres sintetitzades es va examinar mitjançant microscopia electrònica de rastreig i microscopia electrònica de transmissió. De tal forma que, per aquest estudi es va utilitzar dos instruments: un instrument Hitachi S-3400N i un instrument Hitachi H-800 ABS, operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.2.

Les figures següents mostren les micrografies a diferents escales de magnificació de la xarxa metal·loorgànica, la qual, ha estat objecte d'estudi a la memòria present. De manera que, es pot observar que els sòlids obtinguts estan formats, en tots els casos, per partícules amb morfologia ròmbica tetraèdrica amb una mida menor d'un micròmetre.

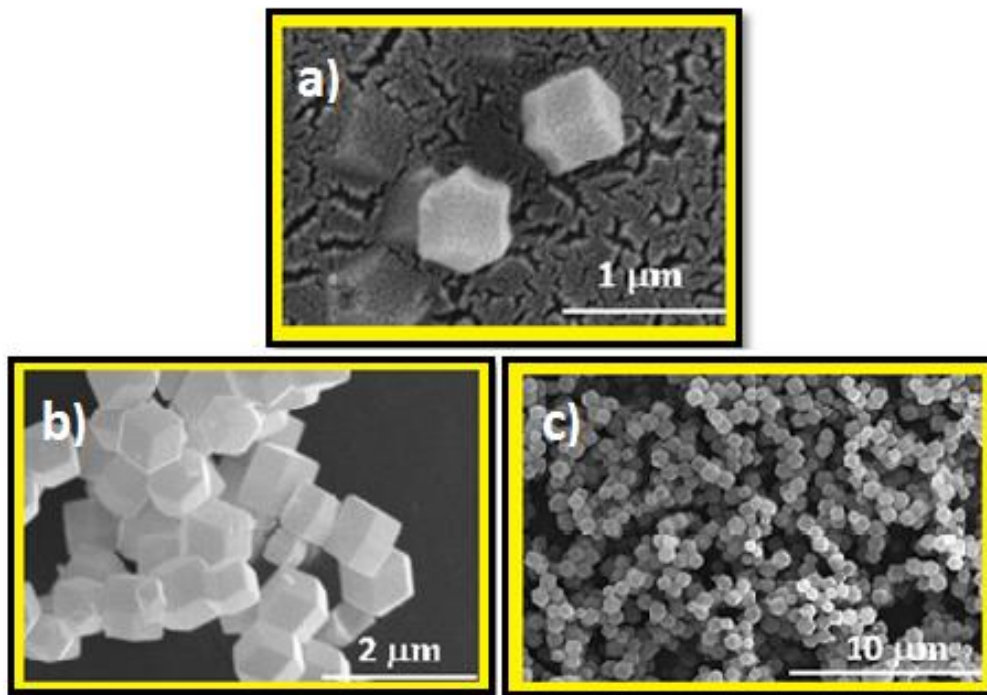


Figura 12 (a,b,c). Micrografies SEM de la mostra ZIF-67.

Pel que fa respecte als carbonis, també, posseeixen una morfologia ròmbica tetraèdrica, lo qual, això implica que la seva morfologia es manté. Ara bé, la diferència es troba amb el tamany d'aquest, és a dir, a pesar de mantenir la morfologia, el tamany del carboni no és manté i aquest va minvant lleugerament i alhora les seves cares van deformant-se en comparació amb el cristall.

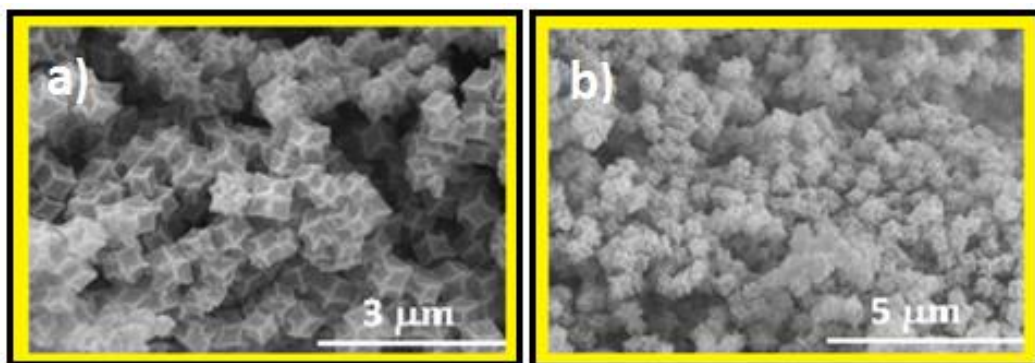


Figura 13. Micrografies electròniques de rastreig (SEM) de carbonis derivats del ZIF-67 a 800°C, N₂.

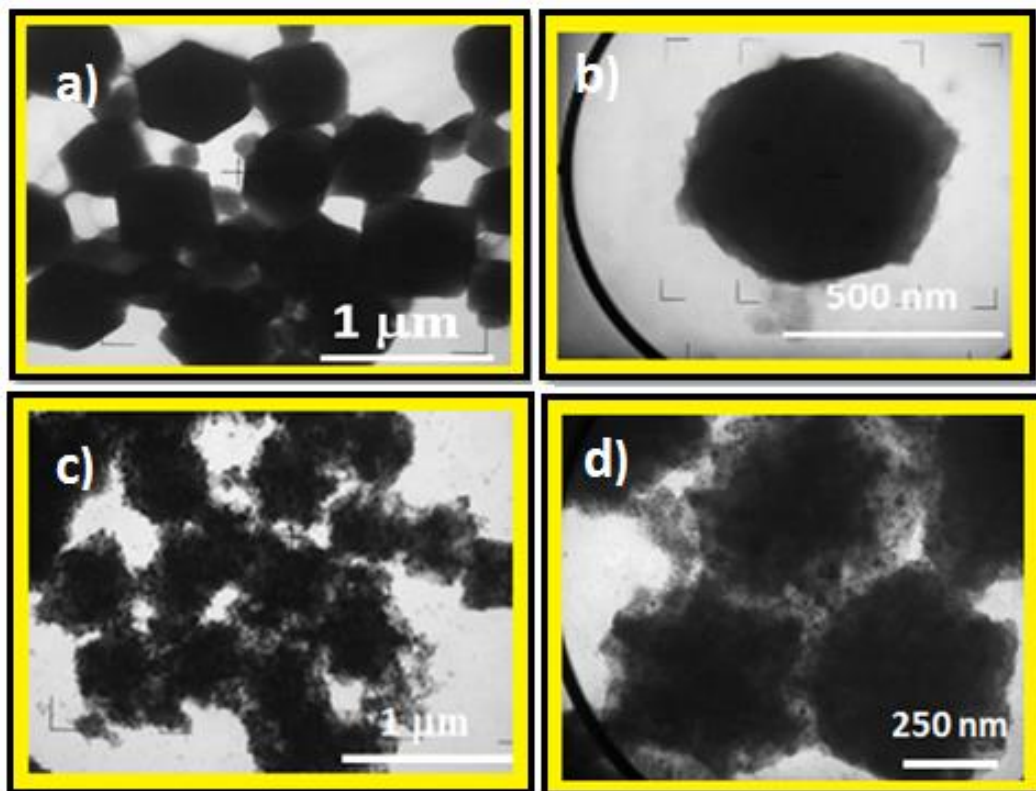


Figura 14. Micrografies TEM del ZIF-67 (a,b), i dels carbonis derivats del ZIF-67 a 800°C, N₂ (c,d).

Amb la microscopia electrònica de transmissió (TEM) es poden apreciar amb major detall els cristalls del ZIF-67, per lo que, podem observar-ne un material homogeni. No obstant, després de la carbonització, veiem que el carboni obtingut no és homogeni sinó que conté nanopartícules de cobalt, les quals, estan distribuïdes per tota la seva estructura. La presència d'aquestes nanopartícules, comentat ja anteriorment, és el que fa que el cristall sigui magnètic.

3.4. Caracterització textural

La superfície específica de la mostra sintetitzada es va determinar a partir de les isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen, les quals es van obtenir a 77 K operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.3.

A la figura 15 es mostra la isoterma, la qual, s'ha obtingut tenint en compte que segons la classificació BDDT, correspon a una isoterma de tipus II, per tant, aquest fet posa de manifest que el material, el qual, s'ha obtingut i s'ha estudiat és, fonamentalment, microporós.

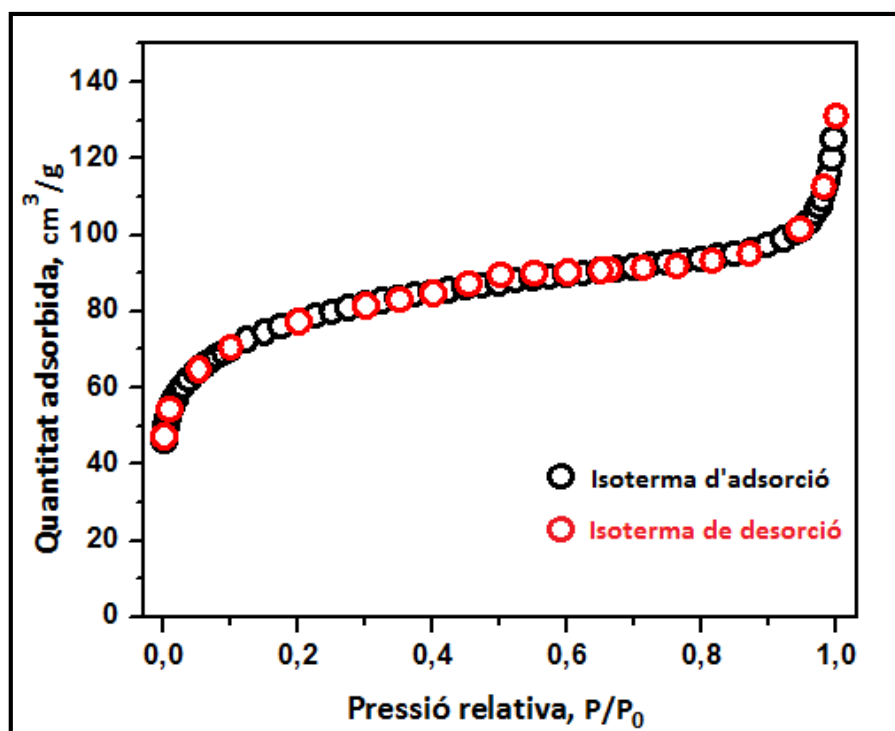


Figura 15. Isoterma d'adsorció- desorció de nitrogen de la mostra ZIF-67-C

A partir de les isoterms d'adsorció-desorció es va determinar la superfície específica de la mostra utilitzant el mètode BET, és a dir, a partir de la quantitat de gas adsorbit necessària per formar una monocapa i de l'àrea que ocupa cada un d'aquestes molècules adsorbides, doncs, serà possible estimar-ne l'àrea superficial del sòlid. De manera que, les isoterms de N₂ d'adsorció-desorció dels preparats ZIF-67-C registrat a 77 K corresponien a una àrea superficial de 282 m²/g. La coincidència de les isoterms d'adsorció i desorció indica l'absència de mesoporositat.

3.5. Sistema SIA dissenyat i mètode d'anàlisi utilitzat

A la memòria present es proposa el disseny d'un sistema d'anàlisi per injecció seqüencial amb detecció espectrofotomètrica, el qual, es presenta esquematitzat i explicat amb la seva metodologia i el seu equipament d'anàlisi (figura 16). Les condicions experimentals utilitzades són les següents:

Volum de la mostra injectada	50-150 µL
Temps de resposta	3-60 s
Diàmetre del tub	0,8 mm
Condicions de detecció	No és necessari l'equilibri
Freqüència d'anàlisi	Unes 70 injeccions/hora
Precisió	1-2%
Despesa de reactius	Molt baixa
Cicle de neteja	No existeix
Mètodes cinètics	Factible
Valoracions	Factible
Forma de resposta	Pic
Forma de mesura	Altura o àrea del pic

Taula 2. Condicions de treball de l'anàlisi per injecció seqüencial

SISTEMA SIA DISSENYAT

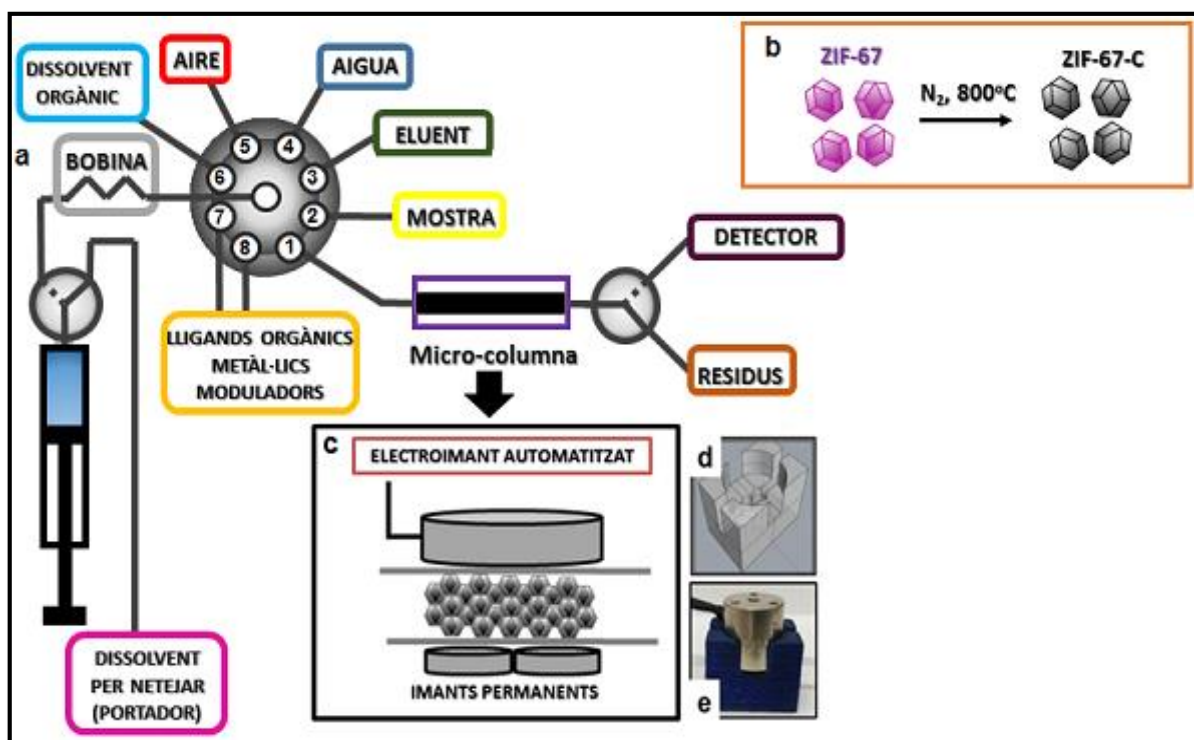


Figura 16. (a) Components del sistema SIA dissenyat, (b) Procés de conversió del ZIF-67 al ZIF-67-C, (c) Esquema de l'electroimant automatitzat, (d) Impressió 3D del dispositiu de l'imant dissenyat, (e) Impressió 3D del dispositiu per a extracció en fase sòlida magnètica.

3.5.1. Equipament

El sistema de SIA està format per una vàlvula de selecció de 8 ports (Sistema Sciware, Bunyola, Espanya) acoblat a una bureta automàtica amb una xeringa de 5 ml de vidre (*BU 4S, Crison*) i una vàlvula de solenoide de 3 vies situada al cap de la secció. La columna de fase sòlida (10,0 mg) es basa en un tub de PTFE de 10 mm (1,0 mm) amb connectors en els seus extrems per adaptar-se entre la vàlvula de selecció i el detector.

Les partícules del ZIFs-67-C es col·loquen en un tub de PTFE utilitzat per a la SPE magnètica, la qual, es col·loca en un suport. El dispositiu imprès 3D per SPE magnètic conté dos petits imants permanents a la part inferior i un canal per col·locar el tub de PTFE, on es col·locarà la micro-columna MNPC. A la part superior de la micro-columna magnètica es col·loca un electroimant (magnetisme *Eclipse*, diàmetre 15 mm), el qual, està connectat a un dels ports addicionals de la bomba multixeringa.

El sistema es basa en l'aspiració seqüencial de volums de mostra i reactius precisos a través de diferents canals que els condueixen a un bucle de càrrega, per posteriorment ser enviats al detector. A més a més, consta d'una vàlvula de selecció multiposicional equipada amb un canal central de comunicació que es connecta a través d'un bucle de càrrega amb una bomba de pistó bidireccional. El canal central es pot connectar al seu torn amb cada un dels ports perifèrics. Aquests estan connectats als recipients que contenen els reactius i la mostra, així com al detector.

Els avantatges que ens ofereix aquest sistema són els següents: és una tècnica molt robusta, ja que la mostra i reactius estan en contacte únicament amb vidre o tubs de tefló (PTFE) que són resistents

químicament; el maneig de la mostra i reactius és molt versàtil i les operacions manuals es simulen fàcilment, sense la necessitat de tornar a executar el col·lector; és l'única tècnica en flux realment multiparamètrica, ja que només es necessita de vàlvules amb un nombre suficient de canals per contenir els reactius requerits i finalment, el consum de mostra i de reactius és molt menor, ja que aquests són aspirats només quan es porta a terme la determinació analítica, i no de forma contínua.

3.5.2. Metodologia

El control dels dispositius actius per a l'execució del mètode, l'adquisició i processament de dades va ser desenvolupat utilitzant el programari *AutoAnalysis 5.0* (Sciware Sistemes, S. L., Bunyola, Espanya). Un espectrofotòmetre CCD (Ocean Optics, de Dunedin, FL, EUA, model USB4000) que s'acobla directament a una cel·la de flux d'un pas òptic de 10 mm. La radiació d'una font halògena (Ocean Optics; model DH-2000-UV-VIS-NIR font de llum) es transportada a la cel·la de flux per una fibra òptica.

Step	Instruction	SV	Pump	Solenoid valve	Flow rate (mL min ⁻¹)	Volume (µL)
1	Load sample	1	Pick up	On	5.0	1500
2	Load carrier	1	Pick up	Off	10.0	3500
3	Inject to column	3	Dispense	On	1.0	2500
3	Load eluent	2	Pick up	On	1.0	150
4	Start measure	-	-	-	-	-
5	Elution step	3	Dispense	On	1.0	1000
6	Stop measure	-	-	-	-	-

Taula 3. Metodologia per a l'extracció en fase sòlida dels tensioactius aniònics

El mètode desenvolupat comença amb el mòdul de la xeringa en la posició buida. Aquest mòdul està acoblat a una vàlvula de selecció de la connexió de la bomba de xeringa als dipòsits de mostra/d'eluent, així com a la micro-columna que conté el material magnètic i el detector espectrofotomètric.

Per a l'etapa de mostreig, la vàlvula de selecció (posició 1) opera de la mateixa manera per aspirar 1,5 ml de volum de mostra (10,0 ml·min⁻¹) a la bobina de retenció. Tot seguit, la vàlvula de selecció està connectada a la posició 3 per dispensar 2,5 ml de volum per tal de donar una mostra a través de la micro-columna (1,0 ml·min⁻¹) per dur a terme l'extracció en fase sòlida dels analits.

Per a l'etapa d'elució, la vàlvula de selecció va ser commutada a la posició 2 amb metanol aspirat (150 µl). Un cop més la vàlvula de selecció es va canviar a la posició 3 per dispensar 1,0 ml (metanol seguit de dissolvent portador) per eluir dels analits retinguts a la columna. Aquest pas, també, ve acompanyat per la neteja de la columna amb aigua amb l'objectiu d'evitar l'arrossegament d'impureses. Les mesures es van dur a terme per triplicat en base a l'altura del pic.

3.6. Aplicació a l'extracció de surfactants

Un surfactant, com ja s'ha descrit en la secció 1.5, és una substància que influeix, per mitjà de la tensió superficial, en la superfície de contacte entre dues fases. Es classifiquen segons el poder de dissociació del tensioactiu en presència d'un electròlit i segons les propietats fisicoquímiques. Poden ser no iònics o iònics, els quals, segons la càrrega que tingui l'extrem que presenta l'activitat de superfície, poden ser aniònics, catiònics o amfòters.

A la memòria present, s'ha treballat amb el surfactant; dodecil sulfat de sodi (SDS). De manera que, a partir de la classificació descrita anteriorment, es tracta del tensioactiu aniònic més investigat en l'actualitat. A la *figura 17* es pot apreciar la seva estructura molecular i tridimensional.

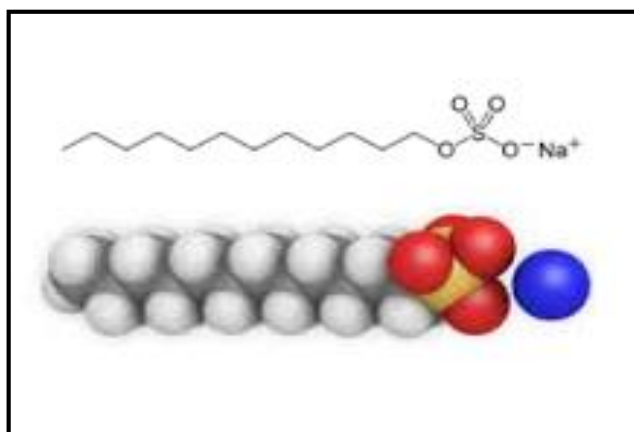


Figura 17. Estructura molecular i tridimensional del SDS.

És interessant disposar de materials adsorbents que permetin la seva eliminació i la preconcentració de la mateixa abans de la seva detecció i anàlisi, de tal forma que, per aquest motiu, es va elegir aquesta molècula; per a avaluar la capacitat d'adsorció de les xarxes metal-loorgàniques preparades. Amb l'objectiu d'estudiar la capacitat d'adsorció de les xarxes metal-loorgàniques preparades, les solucions es van preparar amb aigua desionitzada (18,2 M Ω /cm) i productes químics d'alt grau analític.

La solució de reactiu va ser preparada per dissolució de 0,05 g de blau de metilè (C₁₆H₁₈N₃Cl), 2,83 g de bifosfat sòdic (NaH₂PO₄), i 0,68 ml d'àcid sulfúric (H₂SO₄) concentrat en aigua desionitzada completant el volum fins a 100 ml. Es va treballar en solucions en un interval de 0,05 a 2,0 mg L⁻¹ duent a terme una dilució de 10 mg·L⁻¹ de la solució mare.

El dodecil sulfat de sodi (SDS), es va utilitzar com a tensioactiu aniònic, ja que és el tensioactiu comunament més utilitzat en l'ús domèstic o a escala industrial en detergents. De manera que, el procediment proposat es basa en la formació de parells d'ions entre l'SDS i el colorant catiònic blau de metilè. A la *figura 18* es mostra un gràfic, el qual, s'ha obtingut a partir del que s'acaba de comentar.

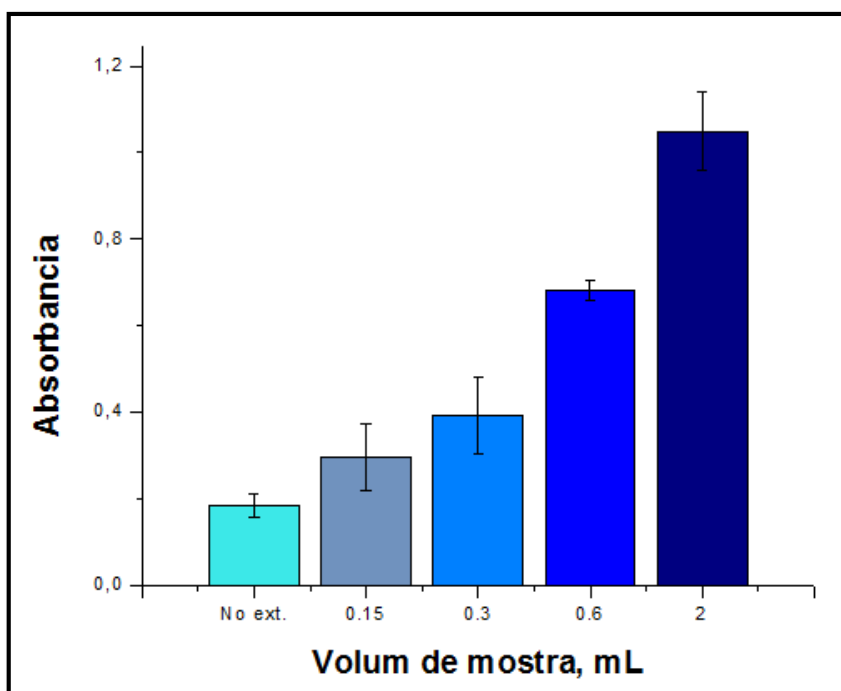


Figura 18. Estudi d'extracció de l'SDS

La quantitat extreta de SDS augmenta a mesura que s'incrementa el volum de la mostra. Per tant, l'SDS és satisfactòriament extret al sorbent preparat. Aquest resultat ens indica que els carbonis magnètics porosos derivats del ZIF-67 són d'utilitat per a l'extracció de surfactants emprant sistemes automatitzats d'anàlisi en flux.

4. CONCLUSIONS

Dels resultats experimentals exposats i discutits en la present memòria poden extreure's les següents conclusions:

- 1) A partir del mètode de síntesis i de la carbonització s'han aconseguit preparar carbonis porosos magnètics derivats de xarxes metal·loorgàniques de tipus ZIF-67 amb una determinada composició i morfologia. L'estructura i la morfologia dels materials obtinguts s'han caracteritzat mitjançant diferents tècniques instrumentals adequades, les quals, han demostrat l'obtenció de materials cristal·lins (ZIFs i carbonis porosos magnètics derivats de ZIFs).
- 2) Aprofitant les propietats magnètiques que presenten aquests tipus de materials han pogut ser empaquetats, per primera vegada, en forma de columna utilitzant un dispositiu dissenyat per impressió 3D.
- 3) La columna ha sigut implementada amb èxit en un sistema automatitzat en flux, ja que s'ha pogut observar l'eficient preconcentració del surfactant SDS, lo qual, els resultats presentats, a aquesta memòria, en són el punt de partida cap al desenvolupament de la primera aplicació analítica automatitzada emprant aquest tipus de materials.

5. BIBLIOGRAFIA

1. O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R.Q. Snurr, S.T. Nguyen, A.O. Yazaydin, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15016.
2. <https://henkerresearch.wordpress.com/mofs/>.
3. W. Lu, Z. Wei, Z. Gu, T. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle III, M. Bosch, H. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5561.
4. H. Deng, S. Grunder, K.E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A.C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J.F. Stoddart, O.M. Yaghi, *Science* 336 (2012) 1018.
5. N.M. Padial, E. Quartapelle-Procopio, C. Montoro, E. López, J.E. Oltra, V. Colombo, A. Maspero, N. Masciocchi, S. Galli, I. Senkovska, S. Kaskel, E. Barea, J.A.R. Navarro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 8290.
6. H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S.B. Choi, E. Choi, A.O. Yazaydin, R.Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O.M. Yaghi, *Science* 329 (2010) 424.
7. G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191.
8. K. Sumida, D. Stüch, L. Mino, J.D. Chai, E.D. Bloch, O. Zavorotynska, L.J. Murray, M. Dinca, S. Chavan, S. Bordiga, M. Head-Gordon, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1083.
9. B. Van de Voorde, M. Boulhout, F. Vermoortele, P. Horcajada, D. Cunha, J.S. Lee, J.S. Chang, E. Gibson, M. Daturi, J.C. Lavalley, A. Vimont, I. Beurroies, D.E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 9849.
10. V. Colombo, S. Galli, H.J. Choi, G.D. Han, A. Maspero, G. Palmisano, N. Masciocchi, J.R. Long, *Chem. Sci.* 2 (2011) 1311.
11. S. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 240.
12. M. Frigoli, R. El Osta, J. Marrot, M.E. Medina, R.I. Walton, F. Millange, *Eur. J. Inorg. Chem.* 7 (2013) 1138.
13. D. Banerjee, J. Parise, *Cryst. Growth. Des.* 11 (2011) 13006.
14. W.X. Lim, A.W. Thornton, A.J. Hill, B.J. Cox, M.R. Hill, *Langmuir* 29 (2013) 8524.
15. D. Saha, T. Maity, S. Kouer, *Dalton Trans.* 43 (2014) 13006.
16. J. Li, R.J. Kuppler, H. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1477.
17. A. Schneemann, S. Henke, I. Schwedler, R.A. Fischer, *ChemPhysChem* 15 (2014) 823.
18. J.A. Mason, M. Veenstra, J.R. Long, *Chem. Sci.* 5 (2014) 32.
19. S.N. Kim, J. Kim, H.Y. Kim, H.Y. Cho, W.S. Ahn, *Catal. Today* 204 (2013) 85.
20. P. Valvekens, F. Vermoortele, D.E. De Vos, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1435.
21. K. Jayaramulu, S.K. Reddu, A. Hazra, S. Balasubramanian, T.K. Maji, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 7103.

22. A. Corma, H. Garcia, F.X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4606.
23. Y. Chem, S. Ma, *Rev. Inorg. Chem.* 32 (2012) 81.
24. Y.W. Li, J.R. Li, L.F. Wang, B.Y. Shou, Q. Chen, X.H. Bu, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 495.
25. F.Y. Yi, W. Yang, Z.M. Sun, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23201.
26. D. Cunha, M.B. Yahia, S. Hall, S.R. Miller, H. Chevreau, E. Elkaïm, G. Maurin, P. Horcajada, C. Serre, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2767.
27. S. Rojas, P.S. Wheatley, E. Quartapelle-Procopio, B. Gil, B. Marszalek, R.E. Morris, E. Barea, *CrystEngComm* 15 (2013) 9364.
28. P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R.E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1232.
29. M. Sindoro, N. Yanai, A. Jee, S. Granick, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 459.
30. K.Y..A. Lin, H.A. Chang, *Chemosphere* 139 (2015) 624.
31. K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 103 (2006) 10186.
32. B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5390.
33. H.L. Jiang, B. Liu, Y.Q. Lan, K. Kuratani, T. Akita, H. Shioyama, F. Zong, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11854.
34. B. Liu, H. Shioyama, H. Jiang, X. Zhang, Q. Xu, *Carbon* 48 (2010) 456.
35. M. Hu, J. Reboul, S. Furukawa, L. Radhakrishnan, Y. Zhang, P. Srinivasu, H. Iwai, H. Wang, Y. Nemoto, N. Suzuki, S. Kitagawa, Y. Yamauchi, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8124.
36. M. Hu, J. Reboul, S. Furukawa, N.L. Torad, Q. Ji, P. Srinivasu, K. Ariga, S. Kitagawa, Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 2864.
37. W. Chaikittisilp, K. Ariga, Y. Yamauchi, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 146.
38. A. Almasoudi, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 146.
39. T. Yang, J. Liu, Y. Zheng, M.J. Monteiro, S.Z. Qiao, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 6942.
40. J. Liu, S.Z. Qiao, H. Liu, J. Chen, A. Orpe, D. Zhao, G.Q. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 5947.
41. Z. Wu, D.Y. Zhao, *Chem. Commun.* 47 (2011) 3332.
42. D. Gu, H. Bongard, Y.H. Deng, D. Feng, Z. Wu, Y. Fang, J. Mao, B. Tu, F. Schüth, D. Zhao, *Adv. Mater.* 22 (2010) 833.
43. M.J. Rosen, J.T. Kunjappu. *Surfactants and interfacial phenomena*. 2012. Wiley. 4th edition.
44. Z. Gu, C. Yang, N. Chang, X.P. Yan, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 734.
45. S. Garibay, S. Cohen, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7700.

46. Y. Li, Y. Liu, W. Gao, L. Shang, W. Liu, J. Lu, Z. Wang, Y. Deng, *CrystEngComm* **16** (2014) 7037.
47. N.L. Torad, M. Hu, Y. Kamachi, K. Takai, M. Imura, M. Naito, Y. Yamauchi, *Chem. Commun.* **49** (2013) 2521.
48. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 1974. Wiley.
49. L.V. Azaroff, M.J. Buerger, *The powder method in X-ray crystallography*. 1958. McGraw Hill.
50. R.W. James, *The optical principles of the diffraction of X-rays*. 1962. G. Bell and Sons.
51. W.H. Bragg, *Nature* **95** (1915) 561.
52. D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner, *Surf. Technol.* **4** (1976) 121.
53. J. Sutherland, *Porous carbon solids*. 1967. Academic Press.
54. S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
55. S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
56. J. Ruzicka, G.D. Marshall, *Anal. Chim. Acta* **237** (1990) 329.
57. C.E. Lenehan, N.W. Barnett, S.W. Lewis, *Analyst* **127** (2002) 997.
58. A. Cladera, C. Tomàs, E. Gómez, J.M. Estela, V. Cerdà, *Anal. Chim. Acta* **302** (1995) 297.

Llibre de referencia utilitzat:

"Introducción a los métodos de análisis en flujo" (1ª Ed.), SCIWARE, S.L., 2006. Víctor Cerdà