



Universitat
de les Illes Balears

Carbons porosos derivats de xarxes metal·loorgàniques tipus UiO-66 per al seu ús com a adsorbents

Maria Francesca Font Picó

Memòria del Treball de Fi de Màster

Màster Universitari en Ciència i Tecnologia Química
(Especialitat/Itinerari en Química i Física dels Materials)

de la

UNIVERSITAT DE LES ILLES BALEARS

Curs Acadèmic 2016/2017

Nom Tutora del Treball: Gemma Turnes Palomino

Nom Cotutor: Carlos Palomino Cabello

RESUM

S'han preparat diverses xarxes metal·loorgàniques (MOFs) mitjançant síntesi convencional i síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules. Les mostres preparades pertanyen a la família de xarxes metal·loorgàniques UiO-66 i es caracteritzen per presentar elevada superfície específica i porositat. Mitjançant la calcinació en atmosfera inert de les xarxes metal·loorgàniques preparades, s'han obtinguts carbons porosos que contenen partícules d'òxid de zirconi. Els diferents materials obtinguts s'han caracteritzat mitjançant difracció de raigs X, microscòpia electrònica i adsorció-desorció de nitrogen a 77 K. L'estudi de la capacitat i cinètica d'adsorció dels materials obtinguts ha demostrat que els carbons porosos preparats presenten una capacitat d'adsorció superior a la de les corresponents xarxes metal·loorgàniques precursors i a la de diferents adsorbents comercials. En el cas d'un dels carbons, C-UiO-66 (CH), s'ha determinat que la seva capacitat d'adsorció màxima és de 170 mg de rodamina B per gram de carbó i que a més es tracta d'un material fàcilment regenerable, que manté la seva capacitat d'extracció almenys durant 10 cicles.

S'ha preparat una membrana a partir del carbó C-UiO-66 (CH), la que s'ha caracteritzat cristal·logràfica i morfològicament, corroborant que el mètode utilitzat per a la preparació de la mateixa permet la deposició d'una capa uniforme de carbó sobre la superfície d'un filtre comercial. La membrana preparada s'ha utilitzat per a l'extracció en flux de rodamina B, demostrant que la incorporació del carbó C-UiO-66 (CH) al filtre comercial incrementa la seva capacitat de extracció en més d'un 50%.

L'estudi realitzat suggereix que l'ús de carbons derivats de xarxes metal·loorgàniques pot conduir a l'obtenció de materials òptims per a adsorbir contaminants com la rodamina B.

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. XARXES METAL·LOORGÀNIQUES: CONSIDERACIONS GENERALS	2
1.2. DETALLS ESTRUCTURALS DE LES XARXES METAL·LOORGÀNIQUES DEL TIPUS UiO-66	3
1.3. SÍNTESIS DE XARXES METAL·LOORGÀNIQUES.....	5
1.4. PREPARACIÓ DE CARBONS POROSOS A PARTIR DE XARXES METAL·LOORGÀNIQUES	6
1.5. ANTECEDENTS I OBJECTIUS DEL PRESENT TREBALL	7
1.5.1. Antecedents	7
1.5.2. Objectius.....	8
2. TÈCNIQUES INSTRUMENTALS	10
2.1. DIFRACCIÓ DE RAIGS X.....	11
2.2. MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA	13
2.3. ADSORCIÓ FÍSICA DE GASOS	15
2.4. ESPECTROSCÒPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	Error! Bookmark not defined.
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	18
3.1. ESTUDI DE LES XARXES METAL·LOORGÀNIQUES I ELS SEUS DERIVATS DE CARBÓ.....	19
3.1.1. Preparació de les mostres	19
3.1.1.1. Preparació de les xarxes metal·loorgàniques.....	19
<i>Síntesi convencional</i>	19
<i>Síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules</i>	20
3.1.1.2. Obtenció dels carbons	20
3.1.2. Caracterització cristal·logràfica.....	20
3.1.3. Caracterització morfològica	23
3.1.4. Caracterització textural.....	25
3.1.5. Aplicació a l'extracció de rodamina B.....	26
3.1.5.1. Estudi de la capacitat d'adsorció de les xarxes metal·loorgàniques.....	27
3.1.5.2. Estudi de la capacitat d'adsorció dels carbons	28
3.1.5.3. Comparació de la capacitat màxima d'adsorció dels carbons amb adsorbents comercials	30
3.1.5.4. Estudi de la capacitat d'adsorció del carbó C-UiO-66 (CH).....	31
3.1.5.5. Estudi de la reciclabilitat del carbó C-UiO-66 (CH).....	32
3.2. ESTUDI DE MEMBRANES DE CARBÓ C-UiO-66 (CH).....	33
3.2.1. Obtenció de les membranes.....	33
3.2.2. Caracterització cristal·logràfica.....	34
3.2.3. Caracterització morfològica	35
3.2.4. Estudi de la capacitat d'adsorció de la membrana	37

4. CONCLUSIONS	38
5. BIBLIOGRAFIA	40
6. ANNEX	47

ÍNDIX DE FIGURES, ESQUEMES I TAULES

Esquema 1.1. Formació de l'esquelet estructural de xarxes metal·loorgàniques amb agregats metàl·lics com a component inorgànic.....	2
Figura 1.1. Detall de l'estructura UiO-66: agregat octaèdric d'àtoms de zirconi units per lligands tereftalat. Els àtoms de carboni, oxigen, hidrogen i del metall es representen en gris, vermell, blanc i blau, respectivament	4
Figura 1.2. Estructura de les xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66. El codi de colors és el mateix que a la figura anterior	4
Figura 2.1. Geometria Bragg-Brentano del difractòmetre.....	12
Taula 2.1. Condicions instrumentals utilitzades per a l'obtenció dels difractogrames	13
Figura 2.2. Diagrama del microscopi electrònic SEM.....	14
Figura 2.3. Tipus d'isotermes d'adsorció segons la IUPAC.....	16
Figura 3.1. Difractogrames de raigs X de les mostres a) UiO-66 (CH) i b) UiO-66-NH ₂ (CH)	21
Figura 3.2. Difractogrames de raigs X de les mostres a) UiO-66 (NP) i b) UiO-66-NH ₂ (NP).....	21
Figura 3.3. Difractogrames de raigs X de les mostres a) C-UiO-66 (CH) i b) C-UiO-66-NH ₂ (CH).....	22
Figura 3.4. Difractogrames de raigs X de les mostres a) C-UiO-66 (NP) i b) C-UiO-66 (NP).....	22
Figura 3.5. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66 (CH)	23
Figura 3.6. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66-NH ₂ (CH).....	23
Figura 3.7. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66 (NP).....	24
Figura 3.8. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66-NH ₂ (NP)	24
Figura 3.9. Micrografia electrònica de la mostra C-UiO-66 (CH)	24

Figura 3.10. Micrografia electrònica de la mostra C-UiO-66-NH ₂ (CH).....	24
Figura 3.11. Micrografia electrònica de la mostra C-UiO-66 (NP).....	24
Figura 3.12. Micrografia electrònica de la mostra C-UiO-66-NH ₂ (NP)	24
Figura 3.13. Isotermes d'adsorció de nitrogen sobre les mostres UiO-66 (CH), UiO-66 (NP) i sobre els respectius carbons obtinguts	25
Figura 3.14. Isotermes d'adsorció de nitrogen sobre les mostres UiO-66-NH ₂ (CH), UiO-66-NH ₂ (NP) i sobre els respectius carbons obtinguts.....	25
Taula 3.1. Superfície específica dels MOFs i dels carbons en estudi	26
Esquema 3.1. Estructura de la molècula de rodamina B	27
Taula 3.2. Percentatge de colorant adsorbit pels MOFs en estudi	28
Taula 3.3. Percentatge de colorant adsorbit pels carbons en estudi.....	28
Figura 3.15. Representació del percentatge de colorant adsorbit en funció del temps per als diferents carbons en estudi.....	29
Figura 3.16. Representació del percentatge de colorant adsorbit en funció del temps per als diferents carbons en estudi i per als adsorbents comercials.....	30
Figura 3.17. Representació de la quantitat de colorant adsorbit per g de carbó en funció de la concentració de colorant a l'equilibri	31
Figura 3.18. Ajust de les dades experimentals a la isoterma de Langmuir, utilitzant l'equació linealitzada.....	31
Figura 3.19. Representació de la quantitat de colorant adsorbit en funció dels diferents cicles realitzats	33
Figura 3.20. Difractogrames de raigs X del filtre a) abans i b) després de recobrir- lo amb el carbó (C-ZrO ₂ -MMD).....	34
Figura 3.21. Micrografia electrònica de la superfície del filtre de nylon sense recobrir.....	35
Figura 3.22. Micrografia electrònica de la superfície de la membrana C-ZrO ₂ - MMD	35

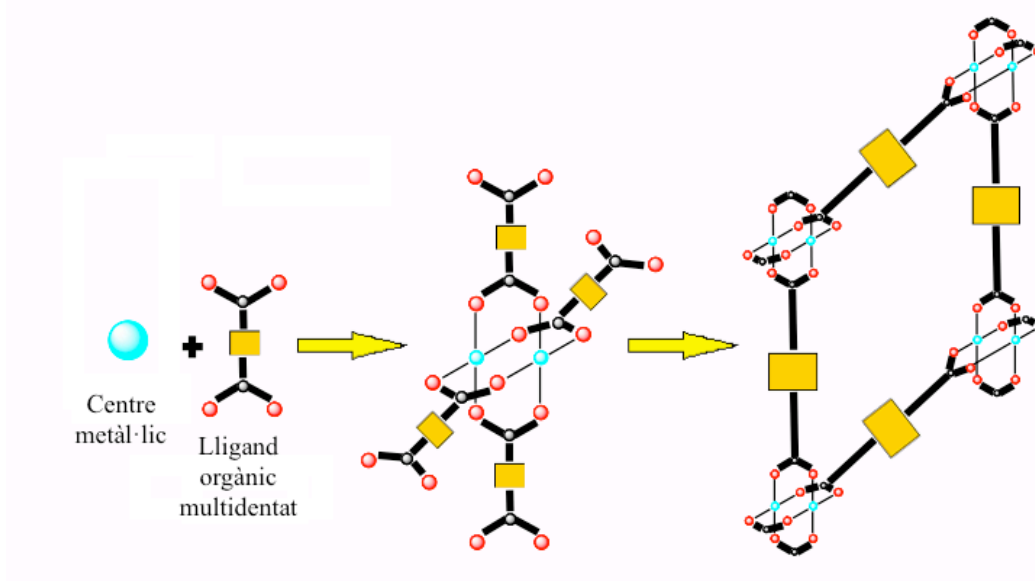
Figura 3.23. Detall de la superfície de la membrana C-ZrO ₂ -MMD.....	36
Figura 3.24. Micrografia electrònica de la secció transversal de la membrana C-ZrO ₂ -MMD	36
Figura 3.25. Espectre EDAX de la membrana C-ZrO ₂ -MMD en l'interval d'energies en el que apareix la senyal correponent a la línia L _α del zirconi	36
Figura 3.26. Mapa EDAX de distribució del zirconi en la membrana C-ZrO ₂ -MMD	36
Figura 3.27. Representació de la quantitat de colorant adsorbit en funció de la concentració inicial de la dissolució de Rodamina B	37

1. INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

1.1. XARXES METAL·LOORGÀNIQUES: CONSIDERACIONS GENERALS

Les xarxes metal·loorgàniques (MOFs, *Metal-Organic Frameworks*) són materials cristal·lins formats per la unió de ions o d'agregats metàl·lics mitjançant lligands orgànics multidentats tal i com es mostra en l'*esquema 1.1*.



Esquema 1.1. Formació de l'esquelet estructural de xarxes metal·loorgàniques amb agregats metàl·lics com a component inorgànic.

Per a la síntesi de MOFs s'han utilitzat una gran varietat d'àtoms metàl·lics, especialment metalls de transició (zinc, coure, ferro, níquel, crom, etc),¹⁻⁴ encara que també podem trobar xarxes metal·loorgàniques formades per metalls alcalins,⁵ alcalinoterris⁶ i elements del bloc p.^{7,8} Això unit al fet que també es poden utilitzar un gran nombre de molècules orgàniques diferents per a unir els centres metàl·lics ha donat lloc a un gran nombre de materials diferents. Els lligands més comuns estan formats per grups carboxilats, com ara, l'àcid benzè-1,4-dicarboxílic o l'àcid benzè-1,3,5-tricarboxílic, encara que actualment s'han obtingut noves estructures utilitzant lligands nitrogenats del tipus pirazolè i tetrazolè.^{4,9,10} A més, a aquesta diversitat contribueix la

possibilitat de dur a terme la funcionalització química, tant dels lligands orgànics com del centres metàl·lics mitjançant un procediment post-sintètic.^{11,12}

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.^{10,13-16}

Una altre de les característiques importants dels MOFs és la seva elevada superfície específica, que varia generalment entre els 1500 i els 4000 m² g⁻¹, encara que en alguns casos pot arribar a ser superior als 7000 m² g⁻¹.¹⁷ Malgrat que, degut a la seva elevada superfície i porositat, gran part del volum total d'aquests materials és espai buit, les xarxes metal·loorgàniques presenten una moderada estabilitat tèrmica.

A causa de la seva elevada porositat, gran superfície específica i composició i estructura química molt variada, les xarxes metal·loorgàniques són materials molt versàtils amb aplicacions en camps molt diferents, així per exemple s'utilitzen com a catalitzadors heterogenis,^{18,19} en separació i emmagatzematge de gasos,^{9,20,21} per a capturar ions radioactius^{22,23} o per emmagatzemar i alliberar fàrmacs.^{24,25}

1.2. DETALLS ESTRUCTURALS DE LES XARXES METAL·LOORGÀNiques DEL TIPUS UiO-66

Les xarxes metal·loorgàniques UiO-66 i UiO-66-NH₂ pertanyen a la família de xarxes metal·loorgàniques denominada UiO (*Universitetet i Oslo*) que presenten totes elles agregats octaèdrics d'àtoms de zirconi, en els que les cares triangulars contenen alternativament grups μ_3 -O i μ_3 -OH (*Figura 1.1*).²⁶

Les unitats octaèdriques estan unides mitjançant lligands orgànics que en el cas de les xarxes UiO-66 i UiO-66-NH₂ són el tereftalat i el 2-aminotereftalat, respectivament. El resultat és una estructura porosa que conté 2 tipus de cavitats de 11 i

8 Å a les que s'hi accedeix a través d'anells que presenten un diàmetre que es troba dins l'interval de 5 a 7 Å (Figura 1.2).²⁶

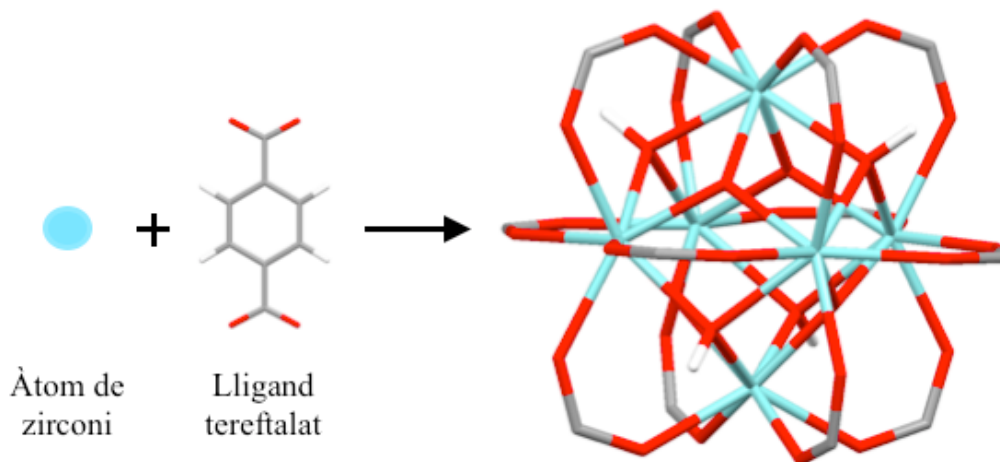


Figura 1.1. Detall de l'estructura UiO-66: agregat octaèdric d'àtoms de zirconi units per lligands tereftalat. Els àtoms de carboni, oxigen, hidrogen i del metall es representen en gris, vermell, blanc i blau, respectivament.

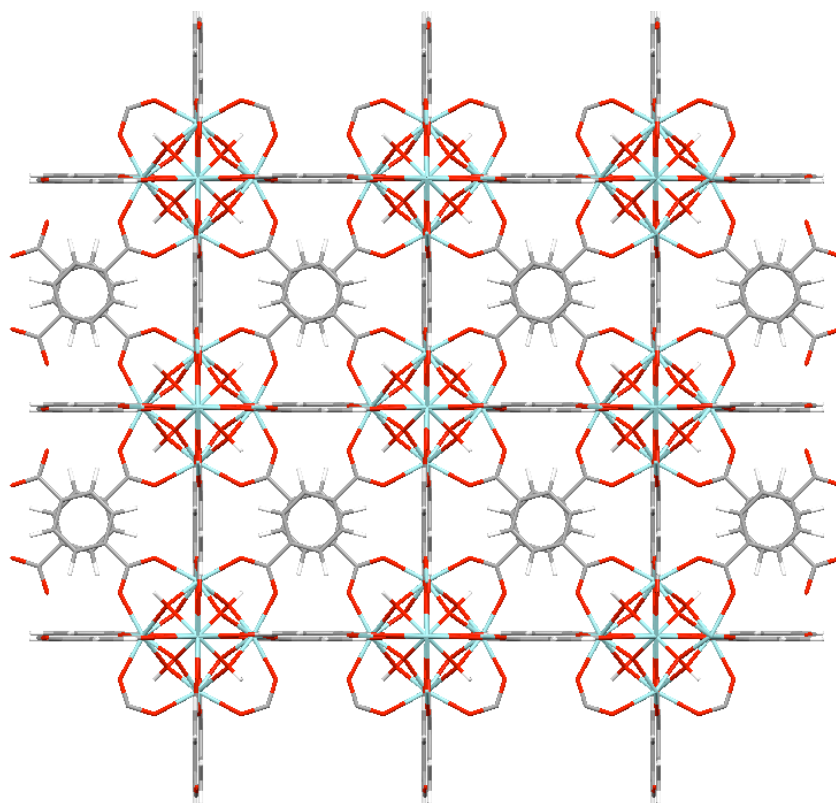


Figura 1.2. Estructura de les xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66. El codi de colors és el mateix que a la figura anterior.

L'estructura d'aquesta família de xarxes metal·loorgàniques també es pot descriure simplement com a un empaquetament cúbic centrat a les cares de unitats estructurals secundàries (SBU, *Structure Building Units*) del tipus $[Zr_6O_{32}]$. L'índex de coordinació d'aquestes unitats és 12 el que dona lloc a estructures compactes i estables.

1.3. SÍNTESIS DE XARXES METAL·LOORGÀNIQUES

La síntesis de xarxes metal·loorgàniques es porta a terme generalment mitjançant un mètode solvotermal; els cristalls van creixent lentament a partir d'una dissolució dels precursors orgànics i inorgànics, a pressió, temperatura i pH determinats.

Típicament es prepara una dissolució del lligand orgànic en un dissolvent o mescla de dissolvents com poden ser aigua, etanol, acetona, acetonitril, alquilformamides (DMF, DEF) o piridines. A aquesta dissolució se li afegeix una sal del metall, en forma sòlida o dissolta en un dissolvent adequat. La mescla, una vegada ajustat el pH, s'agita fins que sigui homogènia i es transfereix a un autoclau. Aquest es col·loca a una estufa a la temperatura adequada, creant-se així les condicions solvotermals que afavoreixen la nucleació i creixement dels cristalls de les xarxes metal·loorgàniques.

En aquest tipus de preparació s'han de tenir en compte principalment les següents variables:

1. La temperatura, que pot variar des de temperatura ambient fins a 250°C.
2. La pressió, autogenerada a l'autoclau i que depèn de la temperatura de síntesis i de la relació volum autoclau/volum de mescla de reacció.
3. La naturalesa de la sal metàl·lica i del lligand orgànic utilitzat, i la concentració relativa d'aquests.
4. El pH, que pot variar en un ampli interval depenent de la xarxa metal·loorgànica que es vulgui preparar, normalment s'ajusta afegint un àcid inorgànic o una base alcalina.
5. El temps de reacció, que pot variar des de hores fins a dies.
6. La naturalesa del dissolvent utilitzat.

Per a aconseguir un major control de la forma i la mida dels cristalls obtinguts es poden afegir moduladors a la mescla de síntesi, que competeixen pel centre metàl·lic amb els lligands que formen la xarxa metal·loorgànica modificant així les velocitats de nucleació i creixement i, per tant, la forma i mida final dels cristalls.²⁷

A més del mètode solvotermal, s'han desenvolupat altres mètodes de síntesi que necessiten menor temps de reacció i menor quantitat de dissolvent. Entre els mètodes proposats destaquen la síntesi mecanoquímica,²⁸ la síntesi electroquímica²⁹ i la síntesi mitjançant aplicació de microones.³⁰

1.4. PREPARACIÓ DE CARBONS POROSOS A PARTIR DE XARXES METAL·LOORGÀNIQUES

Entre els diferents materials porosos, els carbons nanoporosos, degut a la seva elevada superfície específica i bona estabilitat tèrmica i química, són uns dels més utilitzats en la indústria, principalment com a adsorbents. A fi de millorar les propietats dels carbons porosos, s'han proposat diferents mètodes de síntesi.^{31,32} Entre ells, la síntesi mitjançant plantilles utilitzant precursors orgànics^{33,34} es considera un mètode molt eficaç per a l'obtenció de carbons nanoporosos, ja que a més de elevada superfície específica, els carbons nanoporosos obtinguts presenten estructures ordenades i amb una distribució de mida de porus estreta.

Actualment, les xarxes metal·loorgàniques, degut a la seva diversitat estructural i elevada porositat, s'estan estudiant com precursors alternatius per a l'obtenció de carbons nanoporosos amb noves estructures i propietats.^{35,36} Després d'un procés de carbonització tèrmica en atmosfera inert, els lligands orgànics dels MOFs es converteixen en una estructura de carbó porós que actua d'esquelet i el component metàl·lic del MOF s'agrega i es distribueix en el carbó en forma de partícules metàl·liques. Els carbons obtinguts, apart de tenir normalment major estabilitat que els seus precursors, retenen part de la porositat inicial dels MOFs i, en alguns casos, presenten noves propietats, com per exemple, magnetisme. Aquestes característiques els

converteixen en bons candidats per a la seva aplicació com adsorbents³⁶⁻³⁹ i catalitzadors.⁴⁰

1.5. ANTECEDENTS I OBJECTIUS DEL PRESENT TREBALL

1.5.1. Antecedents

Gràcies a la seva varietat en quant a topologia i composició, juntament amb la seva elevada superfície específica i porositat, les xarxes metal·loorgàniques estan sent objecte d'activa investigació en diferents camps com la catàlisi i la separació i emmagatzematge de gasos. En els darrers anys, s'han proposat també les primeres aplicacions analítiques d'aquest tipus de materials.⁴¹⁻⁴⁴ Els MOFs han demostrat ser materials útils en totes les etapes del procés analític, des de la preparació de mostres,⁴⁵⁻⁴⁷ fins a la separació⁴⁸⁻⁵⁰ i detecció d'analits.^{51,52} No obstant això, en moltes ocasions l'aplicació directa d'aquests materials està limitada per la seva petita grandària i la seva morfologia irregular, requerint el desenvolupament de diferents estratègies que permetin la preparació d'aquests materials en diferents formats. Entre les estratègies seguides, es pot destacar el creixement in-situ de la xarxa metal·loorgànica sobre partícules esfèriques⁵³ i monòlits,^{54,55} la seva magnetització⁵⁶ o la seva incorporació en membranes.⁵⁷⁻⁶⁰

De les nombroses xarxes metal·loorgàniques que es coneixen a dia d'avui, els MOFs de la família tipus UiO, que contenen àtoms de zirconi com a centres metàl·lics coordinats amb àcids carboxílics aromàtics com a lligands, presenten elevada estabilitat i són bons candidats per al desenvolupament d'aplicacions analítiques.^{61,62} El MOF més conegut de la família UiO és el UiO-66, que ha estat utilitzat com adsorbent, tant de forma directa,⁶³ com incorporat en suports com ara fibres,^{64,65} microesferes magnètiques⁶⁶ o monòlits,⁶⁷ per a l'extracció en fase sòlida de diferents contaminants. A més, un estudi recent ha demostrat bons resultats per a l'extracció de diferents fenols en fase sòlida utilitzant membranes preparades a partir de UiO-66.⁶⁸

Entre els diferents aspectes a tenir en compte i que interessa caracteritzar a l'hora de la possible aplicació pràctica de les xarxes metal·loorgàniques com a adsorbents es

troben la seva capacitat i cinètica d'adsorció, que depenen en gran mesura de les propietats químiques, morfològiques i texturals d'aquestes, així com de la seva estabilitat. A més de l'estabilitat tèrmica, un altre aspecte important a tenir en compte a l'hora d'utilitzar MOFs com adsorbents és la seva estabilitat química, ja que existeix un gran nombre de MOFs que són inestables en medi aquós i en altres dissolvents. Per aquest motiu, s'ha proposat la preparació de materials més estables utilitzant xarxes metal·loorgàniques com a precursors.^{39,69,70} Entre ells, cal destacar l'obtenció de carbons a partir de la calcinació de MOFs,^{35,70} ja que els carbons obtinguts solen presentar una major estabilitat en matrius aquoses complexes mantenint una gran superfície específica, el que permet una alta capacitat d'adsorció. Per tant, una possibilitat que mereix ser explorada es l'aplicació d'aquest tipus de materials, tant de forma directa com incorporats en suports, com a adsorbents.

1.5.2. Objectius

D'acord amb allò exposat en la secció anterior, l'objectiu general d'aquest treball és la preparació de carbons a partir de xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66 i l'avaluació del seu ús com a adsorbents. Dins d'aquest objectiu general, els objectius específics són:

1. Sintetitzar xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66 mitjançant diferents rutes sintètiques per a obtenir així materials amb diferent composició química i morfologia. Una vegada obtinguts els materials caracteritzar-los morfològica, textural i estructuralment mitjançant microscòpia electrònica, adsorció-desorció de nitrogen a 77 K i difracció de raigs X.
2. A partir dels MOFs obtinguts, i mitjançant la calcinació en atmosfera de nitrogen dels mateixos, obtenir els respectius carbons que seran també caracteritzats morfològica, textural i estructuralment.
3. Determinar la capacitat i la cinètica d'extracció de rodamina B, un dels contaminants més importants de la indústria tèxtil, dels diferents materials obtinguts.

4. Incorporar un dels carbons obtinguts en una membrana i caracteritzar la membrana obtinguda.

5. Estudiar la capacitat d'extracció de rodamina B de la membrana obtinguda.

2. TÈCNIQUES INSTRUMENTALS

2. TÈCNiques INSTRUMENTALS

2.1. DIFRACCIÓ DE RAIGS X

La caracterització cristal·logràfica de les xarxes metal·loorgàniques es va dur a terme mitjançant difracció de raigs X en la seva modalitat de pols microcristal·lina.^{71,72} En els sòlids cristal·lins el fenomen de la difracció de raigs X compleix la llei de Bragg:^{73,74}

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta_{hkl}$$

on n és un número 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 índexs de Miller de la línia de difracció considerada.

La llei de Bragg 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 la difracció del feix de raigs X per part de les distintes famílies de plans cristal·lins. Coneguts els espaiats, es possible assignar els índexs a les reflexions, i així determinar la simetria cristal·lina i els paràmetres de xarxa, que són les dimensions de la cel·la unitat i els angles entre els eixos cristal·logràfics.

Com que el patró de difracció de raigs X és característic per a cada compost, aquesta tècnica constitueix una eina molt útil per a la caracterització de materials porosos. Per tant, la difracció de raigs X permet:

1. Identificar sòlids per comparació dels difractogrames obtinguts amb els que es troben a la bibliografia.
2. Determinar el grau d'ordre i la puresa cristal·lina de la mostra (es possible determinar la presència d'altres fases cristal·lines).

Les xarxes metal·loorgàniques estudiades en aquest treball es varen caracteritzar cristal·logràficament mitjançant un difractòmetre de raigs X Bruker D8 ADVANCE, equipat amb un anticàtode de coure (radiació $\text{CuK}\alpha$), un filtre de níquel i un detector dispersiu d'energia unidimensional model LYNXEYE XE. La geometria Bragg-Brentano del instrument i el seu esquema de funcionament es mostren a la *figura 2.1*.

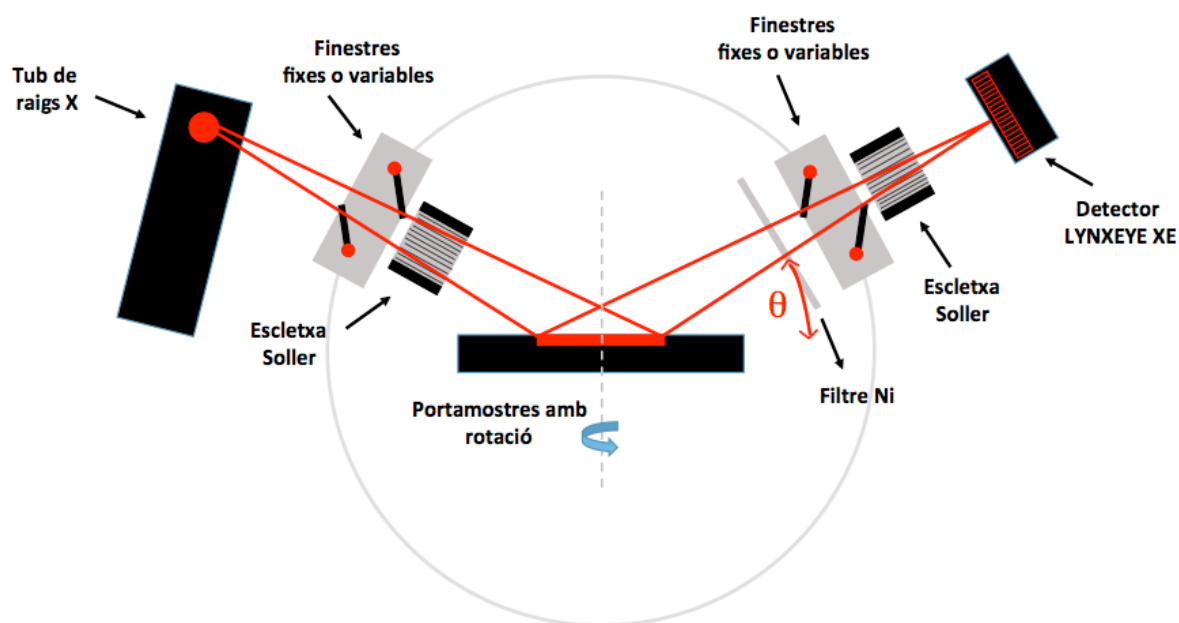


Figura 2.1. Geometria Bragg-Brentano del difractòmetre.

La radiació que prové del tub de raigs X es difracta per la mostra i recollida pel detector dispersiu d'energia unidimensional. El difractòmetre presenta a més un sistema de finestres, fixes o variables, que delimita l'àrea de il·luminació de la mostra i elimina la radiació dispersada no desitjada, dues esclatxes Soller, col·limadors formats per un conjunt de làmines metàl·liques paral·leles que limiten la divergència vertical del feix de raigs X, i, finalment, abans d'arribar al detector, el difractòmetre inclou també un filtre de níquel per a eliminar la component $\text{K}\beta$ de la radiació generada per l'anticàtode.

Les mesures de difracció realitzades sobre els diferents sòlids sintetitzats es varen dur a terme en atmosfera lliure i a temperatura ambient. A la *taula 2.1*, s'hi especifiquen les condicions experimentals utilitzades.

Radiació	CuK _α (λ = 1.5418 Å)
Interval angular (2θ)	5-75°
Tamany de pas	0,01°, 2θ
Temps de residència	1 segon/pas
Voltatge	40 kV
Intensitat	40 mA
Escletxa de divergència	0,68 mm

Taula 2.1. Condicions instrumentals utilitzades per a l'obtenció dels difractograms

2.2. MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA

Per a la caracterització morfològica dels materials sintetitzats es va utilitzar la microscòpia electrònica en la seva modalitat de rastreig (SEM).

S'ha de tenir en compte que la metodologia de síntesi utilitzada per a la preparació de les xarxes metal·loorgàniques pot condicionar la mida i la forma dels seus cristalls. Aquests paràmetres influeixen (a vegades decisivament) en les propietats finals del material i, per tant, en les seves possibles aplicacions. A partir de la microscòpia electrònica es pot conèixer la morfologia, la mida dels cristalls i l'hàbit cristal·lí dels sòlids en estudi.

El microscopi electrònic de rastreig es capaç de proporcionar imatges amb una gran profunditat de camp, ja que permet enfocar simultàniament zones més o menys elevades de la mostra, produint una sensació de relleu característica d'aquest tipus de microscòpia. Fent ús d'aquesta tècnica es poden obtenir imatges tridimensionals de gran qualitat, sempre que la mida de les partícules que constitueixen el sòlid sigui com a mínim de 60 nm.

A continuació, es dona una breu descripció del microscopi SEM. A la *figura 2.2.* es presenta un esquema del recorregut que efectua el feix d'electrons que es descriu seguidament:

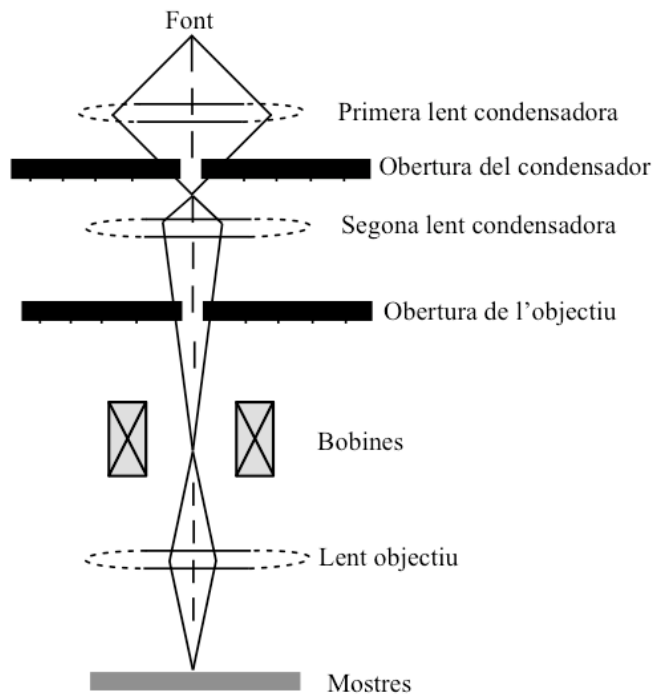


Figura 2.2. Diagrama del microscopi electrònic SEM.

1. La font representa el canyó d'electrons, que produeix el feix monocromàtic d'electrons.
2. El feix és focalitzat per la primera lent condensadora que treballa, conjuntament amb l'obertura del condensador, per eliminar els electrons que presenten una trajectòria amb un angle elevat.
3. La segona lent condensadora proporciona un feix estret i coherent.
4. Una obertura d'objectiu, que podem seleccionar, contribueix a col·limar el feix d'electrons.
5. Una parella de bobines permet obtenir un camp simètric i desplaçar el punt d'incidència del feix d'electrons sobre la mostra (rastreig).
6. Finalment, la lent objectiu focalitza el feix d'electrons en la zona que ens interessa de la mostra.

7. Quan el feix d'electrons xoca amb la mostra tenen lloc diferents fenòmens. Una part dels electrons (depenent de l'espessor i composició de la mostra) són transmesos o dispersats elàsticament (difractats). L'altre part dels electrons produeix interaccions inelàstiques amb els àtoms de la mostra. Si l'energia d'aquests electrons és suficient per a superar la funció de treball del sòlid, s'emeten electrons secundaris, i també radiació X. El nombre d'electrons secundaris que surten de la mostra depèn de l'angle d'incidència del feix i de la topografia de la superfície del material. Per tant, si es recullen aquests electrons secundaris és possible obtenir una imatge de la superfície amb profunditat de camp. A més, també és possible obtenir informació sobre la composició química de la mostra mitjançant l'anàlisi d'energia dels raigs X produïts (EDAX).

Les micrografies que es presenten en aquesta memòria es varen obtenir amb un microscopi electrònic de rastreig Hitachi S-3400N, operant a 15 kV. Per a evitar problemes deguts a l'acumulació de càrrega elèctrica les mostres foren recobertes, per vaporització, amb una capa fina d'or d'uns 20 nm d'espessor.

2.3. ADSORCIÓ FÍSICA DE GASOS

Els processos d'adsorció de gasos sobre la superfície d'un sòlid es divideixen en dues categories en funció de la fortalesa de la interacció adsorbent-adsorbat: física, que dóna lloc a l'adsorció física o fisisorció, i química, que condueix a l'adsorció química o quimisorció. Per a la caracterització textural d'un sòlid s'utilitzen gasos que s'adsorbeixen físicament, sent el nitrogen un dels més utilitzats.

L'adsorció física implica només forces dispersives, pel que els calors d'adsorció són baixos, de l'ordre del calor latent de vaporització o sublimació de l'adsorbat. La fisisorció és reversible, podent-se estudiar tant el fenomen d'adsorció com el de desorció, és a més inespecífica, produint-se en totes les posicions superficials, i pot progressar més allà de la monocapa, produint-se així la adsorció en multicapes.

La representació gràfica de la quantitat de gas adsorbida, x , en funció de la pressió relativa, P/P_0 , a temperatura constant es coneix com a isoterma d'adsorció. La

forma de la isoterma depèn de la textura porosa del sòlid i dels valors relatius de les energies d'interacció adsorbat-adsorbent i adsorbat-adsorbat. En funció de la seva forma, la majoria de les isotermes d'adsorció es poden agrupar en un dels sis tipus representats a la *figura 2.3*. Les primeres cinc isotermes, del tipus I al V, apareixen a la classificació proposada per *Brunauer, Deming, Deming i Teller* (classificació BDDT).⁷⁵ La isoterma VI va ser identificada posteriorment.

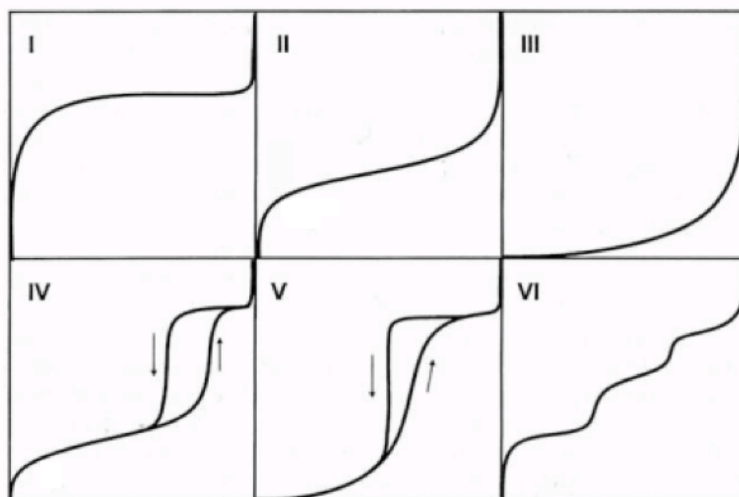


Figura 2.3. Tipus d'isotermes d'adsorció segons la IUPAC.

Quan les interaccions adsorbat-adsorbat són menyspreables en front a les interaccions adsorbat-adsorbent, s'obtenen 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 posseïxin 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. En darrer lloc, la isoterma del tipus VI és característica de sòlids no porosos amb una superfície molt uniforme. 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. 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).⁷⁶

La determinació experimental de les isoterms d'adsorció que es presenten en aquesta memòria es varen realitzar amb un instrument automàtic Micromeritics TriStar II, utilitzant N₂ com a adsorbat i He per a calibrar els volums morts que no són susceptibles de mesura directa. Abans de dur a terme l'adsorció de N₂, les mostres varen ser prèviament desgasificades a 140°C durant 12 hores.

2.4. ESPECTROSCÒPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

L'espectre ultravioleta-visible (UV-Vis) s'origina en les transicions electròniques de les molècules. L'espectroscòpia UV-Vis s'utilitza freqüentment en la determinació quantitativa de la concentració d'una espècie absorbent en dissolució. Per això, es fa ús de la llei de Lambert-Beer, que estableix que l'absorbància, A, és proporcional a la concentració de l'espècie absorbent, c, segons l'equació:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

on ε és el coeficient d'absorció molar (característic de cada substància) i l és el camí òptic.

En aquest treball s'ha utilitzat l'espectroscòpia UV-Vis per a quantificar la molècula rodamina B. Les mesures espectroscòpiques es varen dur a terme a una longitud d'ona de 553 nm amb un espectrofotòmetre UV-Vis HP8453 (Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany).

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. ESTUDI DE LES XARXES METAL·LOORGÀNIQUES I ELS SEUS DERIVATS DE CARBÓ

3.1.1. Preparació de les mostres

3.1.1.1. Preparació de les xarxes metal·loorgàniques

La síntesis de les xarxes metal·loorgàniques UiO-66 i UiO-66-NH₂ es va dur a terme mitjançant l'adaptació de mètodes descrits a la literatura.^{77,78} A fi d'obtenir materials amb diferent morfologia, es varen seguir dues rutes de síntesi: síntesi convencional i síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules.

Síntesi convencional

Per a la preparació de la mostra UiO-66 es van dissoldre 0,25 g (1,05 mmol) de ZrCl₄ (98%, Acros Organics) en 12 ml de dimetilformamida (DMF, 99,5%, Scharlau) en un autoclau de 45 ml de capacitat. A aquesta dissolució se li varen afegir, amb agitació magnètica constant, 0,17 g (1 mmol) d'àcid tereftàlic (99%, Fluka). Després d'agitar la dissolució resultant durant uns 5 minuts, es va introduir l'autoclau a l'estufa durant 24 hores a 120°C. Una vegada transcorregut aquest temps, el sòlid de color blanc obtingut va ser filtrat, rentat amb etanol (96%, Scharlau), per després deixar-lo eixugar en un dessecador al buit. A ell em referiré com a UiO-66 (CH).

Per a la síntesi de la xarxa metal·loorgànica UiO-66-NH₂ es va seguir el mateix procediment utilitzant com a lligand 0,19 g (1,05 mmol) d'àcid 2-aminotereftàlic (99%, Aldrich). Com a resultat es va obtenir un sòlid de color groc al que em referiré com UiO-66-NH₂ (CH).

Síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules

Per a la preparació de la mostra UiO-66 es van dissoldre 0,23 g (1 mmol) de $ZrCl_4$ (98%, Acros Organics) en 18 ml de dimetilformamida (DMF, 99,5%, Scharlau) en un autoclau de 45 ml de capacitat. A aquesta dissolució se li varen afegir, amb agitació magnètica constant, 0,16 g (1 mmol) d'àcid tereftàlic (99%, Fluka), 1,22 g (10 mmol) d'àcid benzoic (98%, Probus) com a modulador i 0,165 ml (2 mmol) d'HCl (37%, Scharlau). Després d'agitar la dissolució resultant 5 minuts més, es va introduir l'autoclau a l'estufa durant 48 hores a 120°C. Una vegada passat aquest temps, el sòlid de color blanc obtingut va ser recuperat i rentat dues vegades amb DMF mitjançant centrifugació i es va deixar eixugar en un dessecador al buit. A ell em referiré com UiO-66 (NP).

Per a la preparació de la xarxa metal·loorgànica UiO-66-NH₂ es va seguir el mateix procediment substituint l'àcid tereftàlic per 0,17 g (1 mmol) d'àcid 2-aminotereftàlic (99%, Aldrich), obtenint un sòlid groc al que em referiré com UiO-66-NH₂ (NP).

3.1.1.2. Obtenció dels carbons

Mitjançant la calcinació en atmosfera inert de les xarxes metal·loorgàniques obtingudes es varen obtenir quatre mostres de carbó. Per això, les diferents xarxes metal·loorgàniques es varen introduir en un forn tubular i es varen calcinar a 800°C durant 3 hores (velocitat d'escalfament: 2,5°C/min) en atmosfera de nitrogen. Transcorregut aquest temps, els carbons obtinguts es varen deixar refredar en atmosfera de nitrogen. Als carbons obtinguts a partir de les xarxes metal·loorgàniques UiO-66 (CH), UiO-66-NH₂ (CH), UiO-66 (NP) i UiO-66-NH₂ (NP) em referiré com C-UiO-66 (CH), C-UiO-66-NH₂ (CH), C-UiO-66 (NP) i C-UiO-66-NH₂ (NP), respectivament.

3.1.2. Caracterització cristal·logràfica

L'anàlisi cristal·logràfic es va dur a terme, una vegada moltes les mostres, mitjançant difracció de raigs X en la seva modalitat de pols microcristal·lina. Per a les

mesures de difracció es va utilitzar un difractòmetre Bruker D8 ADVANCE, operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.1.

La *figura 3.1.* i la *figura 3.2.* mostren els difractogrames de les mostres UiO-66 i UiO-66-NH₂ obtingudes mitjançant síntesi convencional i síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules.

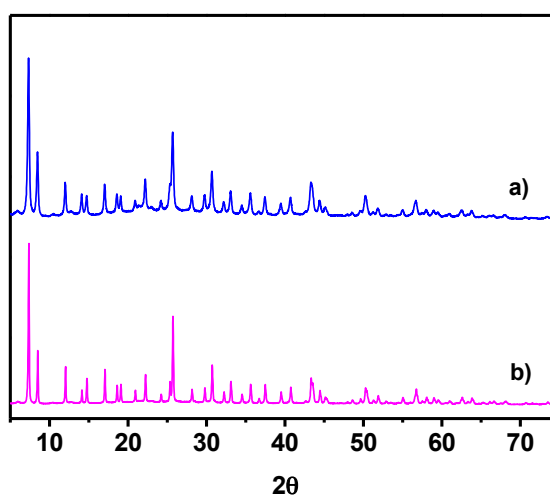


Figura 3.1. Difractogrames de raigs X de les mostres a) UiO-66 (CH) i b) UiO-66-NH₂ (CH).

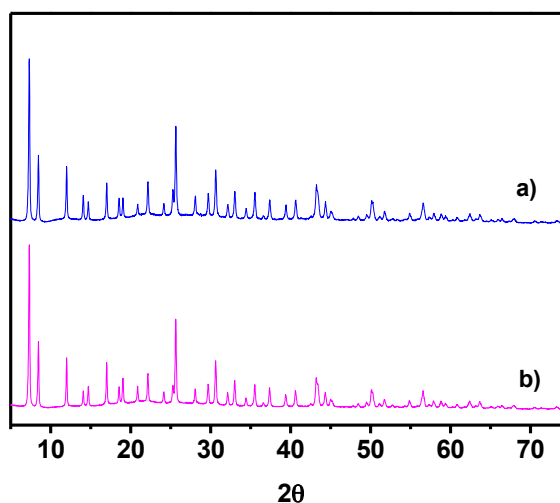


Figura 3.2. Difractogrames de raigs X de les mostres a) UiO-66 (NP) i b) UiO-66-NH₂ (NP).

Els difractograms obtinguts resultaren ser els corresponents a l'estructura tipus UiO-66,²⁶ sense que s'hagin pogut detectar pics corresponents a altres fases cristal·lines. Els pics estrets i intensos així com l'elevada relació senyal/fons són indicatius de l'obtenció de materials amb una elevada cristal·linitat.

La *figura 3.3.* i la *figura 3.4.* mostren els difractograms de les mostres C-UiO-66 i C-UiO-66-NH₂ obtinguts mitjançant la calcinació de les xarxes metal·loorgàniques UiO-66 i UiO-66-NH₂ obtingudes aplicant la síntesi convencional i la síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules, respectivament.

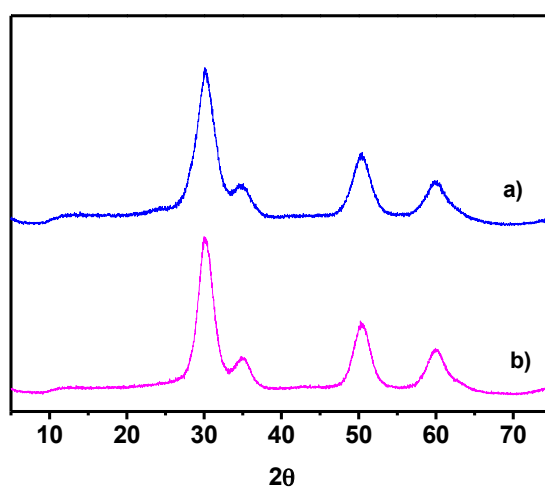


Figura 3.3. Difractograms de raigs X de les mostres a) C-UiO-66 (CH) i b) C-UiO-66-NH₂ (CH).

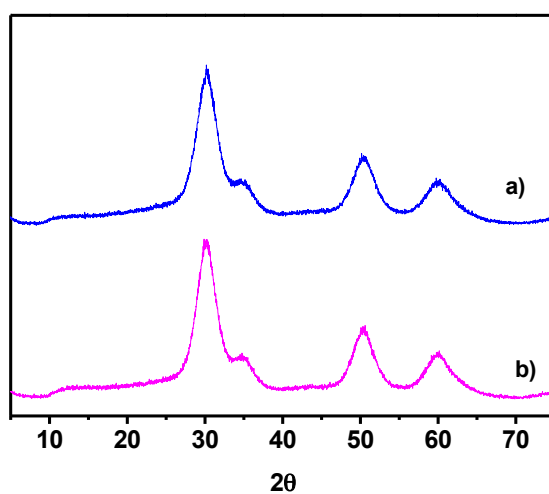


Figura 3.4. Difractograms de raigs X de les mostres a) C-UiO-66 (NP) i b) C-UiO-66 (NP).

Es pot observar que, una vegada calcinades les xarxes metal·loorgàniques, els difractograms dels materials resultants no presenten els pics corresponents al tipus estructural UiO-66 i només mostren una sèrie de pics amples que, d'acord amb la bibliografia existent,⁷⁹ s'han assignat a la fase tetragonal del ZrO₂. Aquests resultats demostren la transformació de les xarxes metal·loorgàniques, i que la formació del carbó va acompanyada de l'agregació del zirconi formant petites partícules d'òxid.

3.1.3. Caracterització morfològica

La morfologia de les mostres sintetitzades es va examinar mitjançant microscòpia electrònica de rastreig. Per aquest estudi es va utilitzar un instrument Hitachi S-3400N, operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.2.

A les *figures* 3.5. a 3.8. es mostren les micrografies electròniques de les diferents xarxes metal·loorgàniques. Es pot observar que els sòlids obtinguts estan formats, en tots els casos, per agregats de partícules esferoïdals però de mida diferent. Així, les mostres obtingudes segons la síntesi convencional estan formades per partícules d'uns 300 nm, mentre que les mostres sintetitzades per a l'obtenció de nanopartícules estan formades, per partícules d'aproximadament 90 nm.

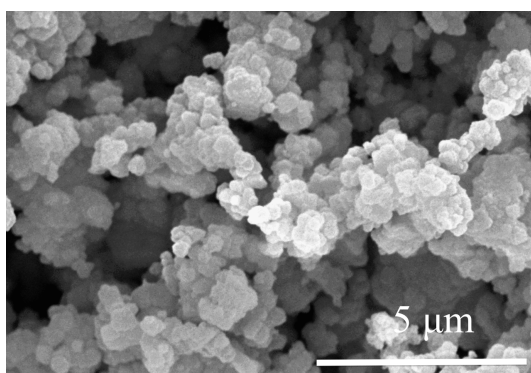


Figura 3.5. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66 (CH).

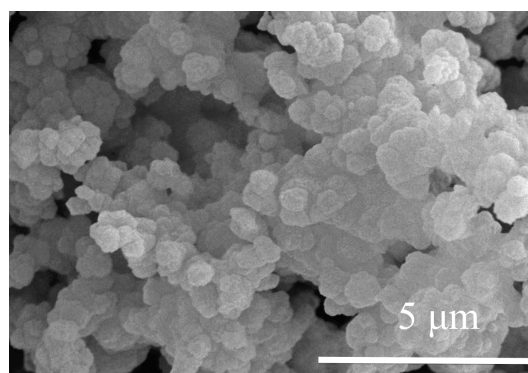


Figura 3.6. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66-NH₂ (CH).

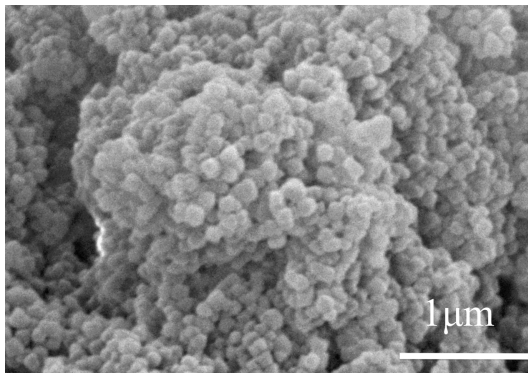


Figura 3.7. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66 (NP).

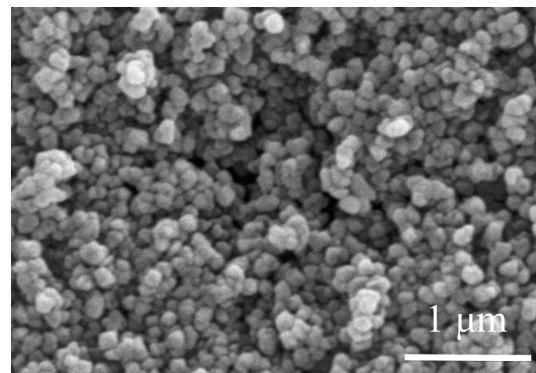


Figura 3.8. Micrografia electrònica de la mostra UiO-66-NH₂ (NP).

La morfologia de les mostres es veu poc afectada pel procés de calcinació com demostren les micrografies corresponents als carbons obtinguts aplicant aquest procediment (*figures 3.9. a 3.12.*). Es pot observar que, en tots els casos, els carbons, al igual que les xarxes metal·loorgàniques precursors, estan formats per agregats de partícules esferoïdals, que, en aquest cas, tenen totes la mateixa mida, uns 100 nm.

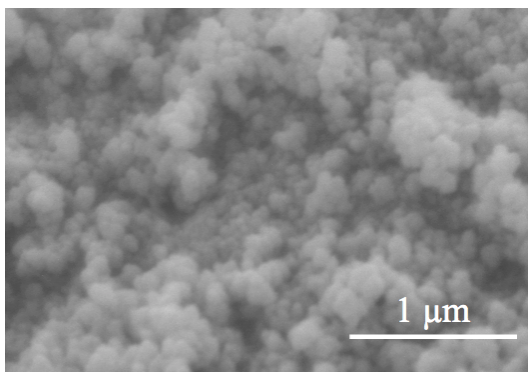


Figura 3.9. Micrografia electrònica de la mostra C-UiO-66 (CH).

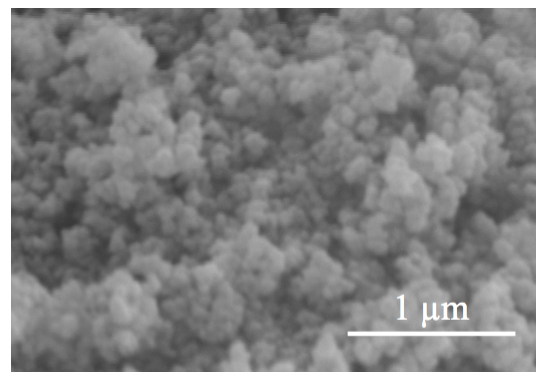


Figura 3.10. Micrografia electrònica de la mostra C-UiO-66-NH₂ (CH).

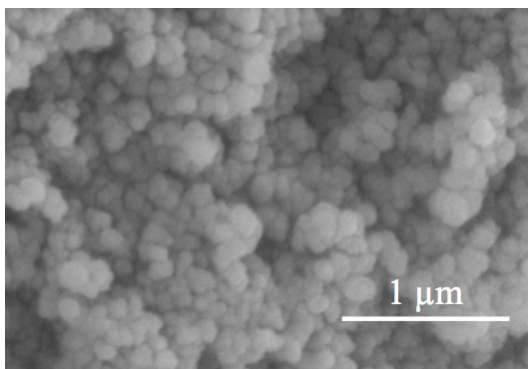


Figura 3.11. Micrografia electrònica de la mostra C-UiO-66 (NP).

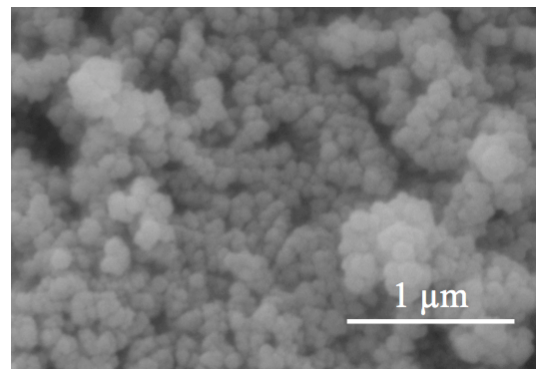


Figura 3.12. Micrografia electrònica de la mostra C-UiO-66-NH₂ (NP).

3.1.4. Caracterització textural

La superfície específica de les mostres sintetitzades es va determinar a partir de les isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen, les quals es van obtenir amb un instrument automàtic Micromeritics TriStar II, operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.3.

A les figures 3.13. i 3.14. es mostren les isoterms obtingudes de les diferents xarxes metal·loorgàniques i dels carbons obtinguts a partir de elles. Totes elles corresponen al tipus I de la classificació BDDT,⁷⁵ el que suggereix que els materials obtinguts són, fonamentalment, microporosos.

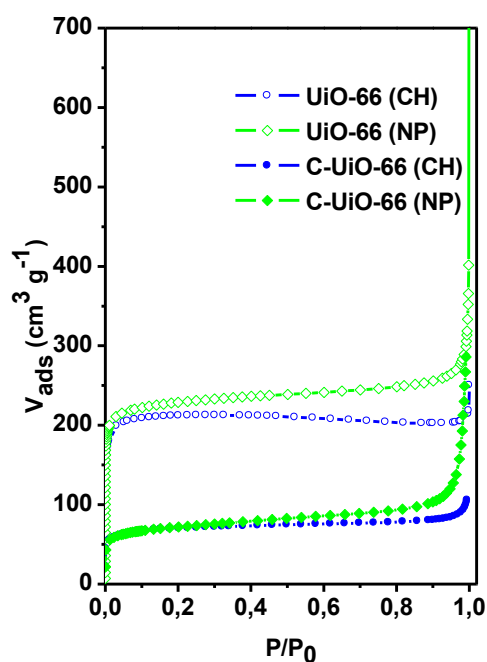


Figura 3.13. Isothermes d'adsorció de nitrogen sobre les mostres UiO-66 (CH), UiO-66 (NP) i sobre els respectius carbons obtinguts.

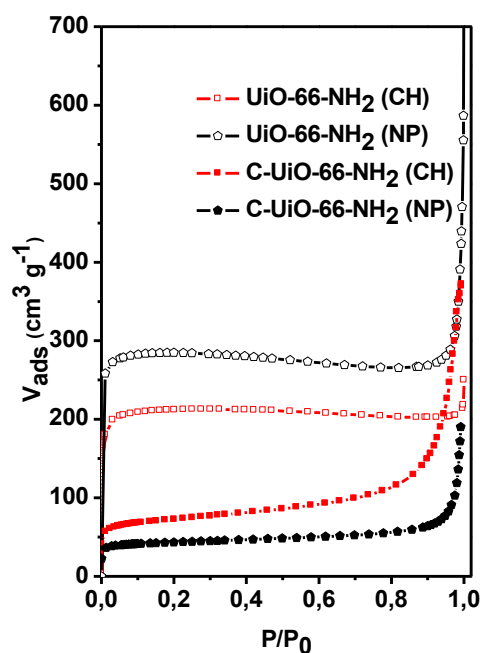


Figura 3.14. Isothermes d'adsorció de nitrogen sobre les mostres UiO-66-NH₂ (CH), UiO-66-NH₂ (NP) i sobre els respectius carbons obtinguts.

A partir de les isoterms d'adsorció es va determinar la superfície específica de cada una de les xarxes metal·loorgàniques i dels carbons preparats utilitzant el mètode BET.⁷⁶ Els resultats es mostren a la taula 3.1.

Mostra	Superfície específica (m ² g ⁻¹)
UiO-66 (CH)	938
UiO-66-NH ₂ (CH)	928
UiO-66 (NP)	1251
UiO-66-NH ₂ (NP)	1238
C-UiO-66 (CH)	270
C-UiO-66-NH ₂ (CH)	274
C-UiO-66 (NP)	269
C-UiO-66-NH ₂ (NP)	168

Taula 3.1. Superfície específica dels MOFs i dels carbons en estudi.

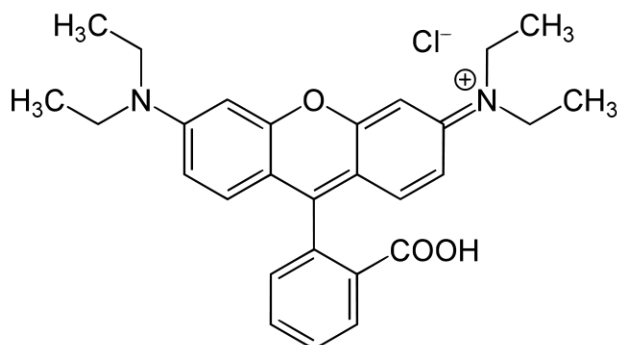
En el cas de les xarxes metal·loorgàniques, els valors obtinguts van en consonància amb les dades publicades per a MOFs del tipus UiO-66.^{77,78} Es pot observar que la superfície específica varia amb el mètode de síntesis obtenint els valors més alts en el cas de les mostres preparades en forma de nanopartícules i els més baixos en el cas de les xarxes metal·loorgàniques sintetitzades segons el mètode convencional. La variació observada està d'acord amb les diferències en la mida de les partícules obtingudes al utilitzar un o un altre mètode, observant-se un augment de la superfície específica a mesura que disminueix la mida dels cristalls.

En quant als carbons, es pot observar que la superfície específica dels mateixos es bastant inferior a la dels MOFs precursors, encara que continua essent elevada, i no varia pràcticament amb el mètode de síntesis obtenint valors semblants en el cas de la síntesis convencional i la síntesi modificada per a l'obtenció de nanopartícules, excepte en el cas de la mostra C-UiO-66-NH₂ (NP).

3.1.5. Aplicació a l'extracció de rodamina B

La rodamina B (*esquema 3.1.*) és un colorant molt utilitzat en la indústria tèxtil i un dels principals contaminants que aquesta produeix.⁸⁰ Per tant, és interessant disposar de materials adsorbents que permetin la seva eliminació i la preconcentració de la mateixa abans de la seva detecció i anàlisi. Per aquest motiu, es va triar aquesta

molècula per a avaluar la capacitat d'adsorció de les xarxes metal·loorgàniques i dels carbons preparats.



Esquema 3.1. Estructura de la molècula de rodamina B.

3.1.5.1. Estudi de la capacitat d'adsorció de les xarxes metal·loorgàniques

Amb l'objectiu d'estudiar la capacitat d'adsorció de les xarxes metal·loorgàniques obtingudes, es va preparar una dissolució de rodamina B de 10 mg/L de concentració i es va determinar l'absorbància de la dissolució inicial mitjançant espectroscòpia UV-Vis. A continuació, 5 ml d'aquesta dissolució es varen posar en contacte amb 5 mg de cada una de les mostres, amb agitació constant, durant 10 min. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va quantificar la quantitat de rodamina B que roman a la fase aquosa determinant l'absorbància de la dissolució obtinguda. La mesura de l'absorbància es va dur a terme fent ús d'un espectrofotòmetre d'UV-Vis HP8453 (Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany) operant en les condicions de treball descrites a la secció 2.4. Per diferència respecte a l'absorbància de la dissolució inicial es va determinar el tant per cent de colorant adsorbit per la mostra. A la *taula 3.2.* es presenten els resultats.

Mostra	% Colorant adsorbit
UiO-66 (CH)	15,05
UiO-66-NH ₂ (CH)	23,93
UiO-66 (NP)	72,07
UiO-66-NH ₂ (NP)	79,95

Taula 3.2. Percentatge de colorant adsorbit pels MOFs en estudi.

Com es pot observar, les mostres amb major capacitat d'adsorció són les obtingudes en forma de nanopartícules, que en cas de la mostra UiO-66-NH₂ (NP) és capaç d'adsorbir pràcticament el 80% del colorant en només 10 minuts.

La quantitat extreta de rodamina B augmenta a mesura que disminueix la mida de les partícules, el que està probablement relacionat amb l'augment concordant de la superfície. D'altra banda, les mostres que presenten grup amino mostren sempre una major capacitat d'adsorció, el que es deu probablement a l'existència d'interaccions més favorables entre les molècules de rodamina B i la superfície d'aquest tipus de mostres.

3.1.5.2. Estudi de la capacitat d'adsorció dels carbons

Amb l'objectiu d'estudiar la capacitat d'adsorció dels carbons obtinguts, es va realitzar la mateixa prova d'adsorció que en el cas de les xarxes metal·loorgàniques precursors, a fi de poder comparar els resultats obtinguts en ambdós casos. Els resultats corresponents als carbons es presenten a la *taula 3.3*.

Mostra	% Colorant adsorbit
C-UiO-66 (CH)	98,07
C-UiO-66-NH ₂ (CH)	98,22
C-UiO-66 (NP)	99,03
C-UiO-66-NH ₂ (NP)	97,57

Taula 3.3. Percentatge de colorant adsorbit pels carbons en estudi.

Com es pot apreciar, la capacitat d'adsorció als 10 minuts dels carbons va ser, en tots els casos, superior a la de les corresponents xarxes metal·loorgàniques precursors i pràcticament del 100%. Per aquest motiu, vàrem decidir estudiar la cinètica d'adsorció de cada carbó preparat per veure els diferents comportaments dels carbons a l'hora d'adsorbir, i determinar el temps necessari per assolir la capacitat màxima d'adsorció de cada un.

Per establir la cinètica d'adsorció, es varen posar en contacte 5 mg de cada mostra amb 5 ml de dissolució de rodamina B de 10 mg/L de concentració, amb agitació constant, durant 1, 2, 3, 4, 5 i 10 min. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va quantificar la quantitat de rodamina B que romanía a la fase aquosa determinant l'absorbància de la dissolució obtinguda. A la *figura 3.15*. es presenten els resultats corresponents.

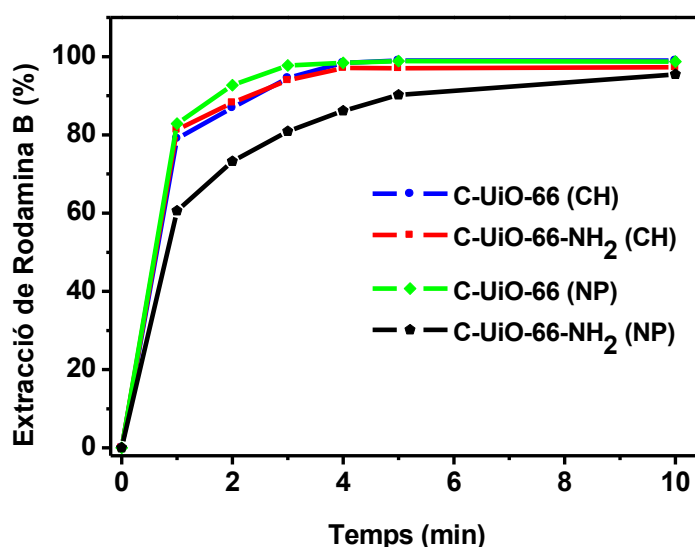


Figura 3.15. Representació del percentatge de colorant adsorbit en funció del temps per als diferents carbons en estudi.

Com es pot observar, el comportament de tots els carbons és molt similar, arribant pràcticament al 100% de colorant adsorbit en 4 minuts, excepte en el cas del carbó C-UiO-66-NH₂ (NP), el que està probablement relacionat amb la menor superfície específica d'aquesta mostra.

3.1.5.3. Comparació de la capacitat màxima d'adsorció dels carbons amb adsorbents comercials

Amb l'objectiu de comparar la capacitat d'adsorció dels carbons obtinguts amb altres adsorbents, es varen triar tres adsorbents comercials: carbó actiu, sílice C18 i cartutx Brita. Com en el cas dels carbons obtinguts a partir de les xarxes metal·loorgàniques, es varen posar en contacte 5 mg de cada mostra amb 5 ml de dissolució de rodamina B de 10 mg/L, amb agitació constant, durant 5 i 10 min. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va quantificar la quantitat de rodamina B que roman a la fase aquosa determinant l'absorbància de la dissolució obtinguda. A la *figura 3.16*, es presenten els resultats obtinguts per als diferents carbons i per als adsorbents comercials.

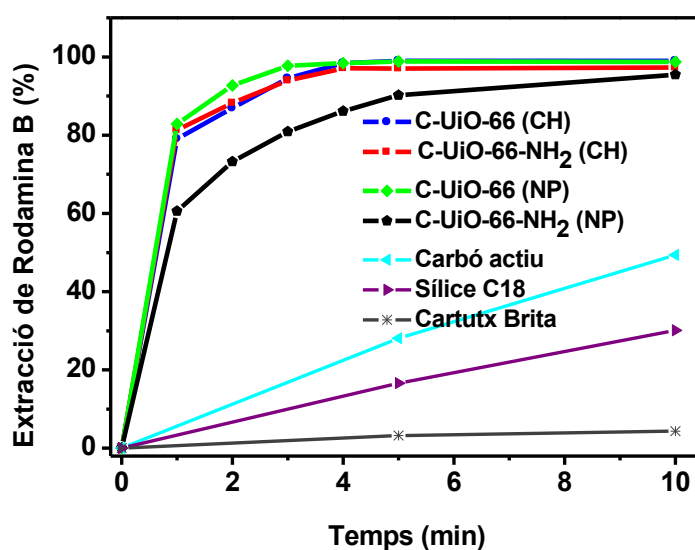


Figura 3.16. Representació del percentatge de colorant adsorbit en funció del temps per als diferents carbons en estudi i per als adsorbents comercials.

Com es pot observar, els carbons obtinguts a partir de les xarxes metal·loorgàniques tenen una major capacitat d'adsorció que qualsevol dels adsorbents comercials avaluats. En el millor dels casos, el del carbó actiu, arriba a un 50% d'adsorció als 10 minuts, un valor molt inferior al obtingut amb qualsevol dels carbons preparats en aquest treball que supera en tots els casos el 95%.

Tenint el compte el comportament similar en l'adsorció de rodamina B de tots els carbons obtinguts, per a la resta d'estudis d'aquest treball, es va triar el carbó C-UiO-66 (CH), que és més fàcil de sintetitzar i s'obté amb un major rendiment.

3.1.5.4. Estudi de la capacitat màxima d'adsorció del carbó C-UiO-66 (CH)

Amb l'objectiu d'estudiar la capacitat màxima d'adsorció del carbó C-UiO-66 (CH), es varen posar en contacte 5 mg de C-UiO-66 (CH) amb 5 ml de dissolució de rodamina B de 25, 50, 100, 150, 200, 300 i 400 mg/L, amb agitació constant, durant 24 hores. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va quantificar la quantitat de rodamina B que roman a la fase aquosa determinant l'absorbància de la dissolució obtinguda. A les *figures 3.17. i 3.18.*, es presenten els resultats, els quals es varen ajustar a l'equació de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}b}$$

on C_e és la concentració de rodamina B a l'equilibri (mg/L), q_e és la quantitat de rodamina B adsorbida per unitat de massa de carbó (mg/g), b és la constant d'equilibri d'adsorció (L/mg) i q_{\max} és la capacitat màxima d'adsorció de rodamina B (mg/g).

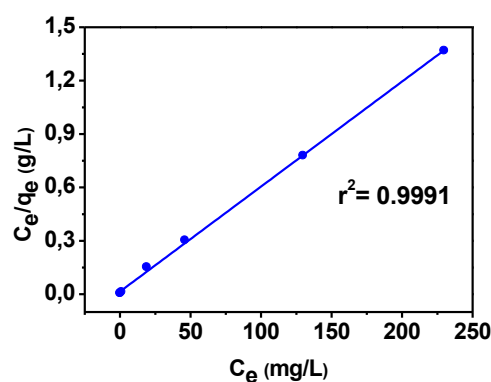
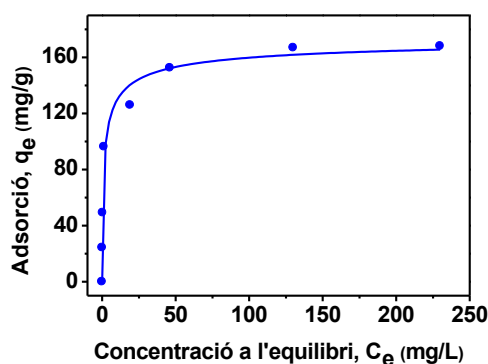


Figura 3.17. Representació de la quantitat de colorant adsorbit per g de carbó en funció de la concentració de colorant a l'equilibri.

Figura 3.18. Ajust de les dades experimentals a la isoterma de Langmuir, utilitzant l'equació linealitzada.

Com es pot observar a la *figura 3.18*, la representació de C_e/q_e en front de C_e va donar un bon ajust lineal, amb un coeficient de correlació de 0,9991, el que indica que el procés d'adsorció de rodamina B sobre el carbó C-UiO-66 (CH) segueix el model de Langmuir. A partir de l'ajust lineal es va determinar la capacitat d'adsorció màxima que va resultar ser de 170 mg de Rodamina B per g de carbó.

3.1.5.5. Estudi de la reciclabilitat del carbó C-UiO-66 (CH)

Una de les característiques més importants a tenir en compte a l'hora d'utilitzar un material com a adsorbent és la seva capacitat de ser regenerat per a poder ser utilitzat repetides vegades. Amb l'objectiu d'estudiar la reciclabilitat del carbó C-UiO-66 (CH), es varen posar en contacte 10 mg de C-UiO-66 (CH) amb 10 ml de dissolució de rodamina B de concentració 20 mg/L, amb agitació constant, durant 10 min. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va quantificar la quantitat de rodamina B que roman a la fase aquosa determinant l'absorbància de la dissolució obtinguda. A continuació, es va rentar el carbó posant-lo en contacte amb 10 ml de metanol durant 10 min. Transcorregut aquest temps, la mescla es va centrifugar per a separar el sòlid i es va quantificar la quantitat de rodamina B desorbida pel sòlid determinant l'absorbància de la dissolució obtinguda. Aquest procediment es va repetir 10 vegades. A la *figura 3.19*, es presenten els resultats obtinguts.

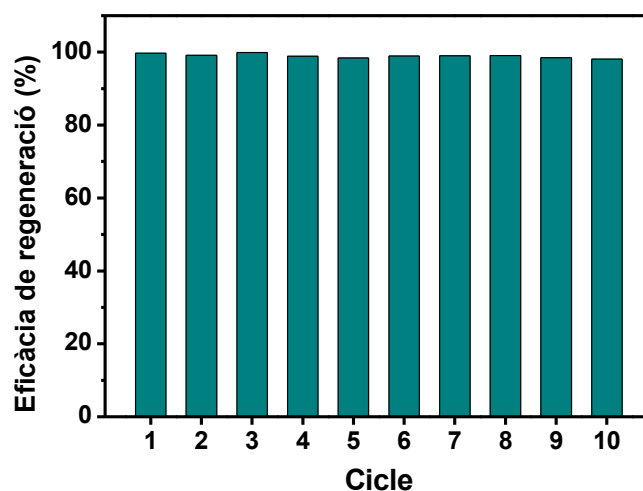


Figura 3.19. Representació de la quantitat de colorant adsorbit en funció dels diferents cicles realitzats.

Com es pot observar, la capacitat d'adsorció de la mostra C-UiO-66 (CH) no varia després de 10 cicles d'adsorció-desorció, arribant sempre pràcticament al 100%, el que demostra que el carbó preparat és un material eficient per a l'extracció de la rodamina B, estable i fàcilment regenerable i reciclable.

3.2. ESTUDI DE MEMBRANES DE CARBÓ C-UiO-66 (CH)

Donades les bones propietats d'adsorció demostrades pel carbó C-UiO-66 (CH) es va preparar amb aquest una membrana per tal de poder utilitzar-la per a la extracció i preconcentració en sistemes en flux.

3.2.1. Obtenció de les membranes

Utilitzant el carbó C-UiO-66 (CH), es varen preparar membranes mitjançant l'adaptació de mètodes descrits a la literatura.⁶⁸

Per a la preparació de la membrana, es varen dispersar 150 mg de carbó en 5 ml d'acetona (30 mg carbó/mL acetona). La mescla resultant es va tractar amb ultrasons, durant 30 min. Després, es va afegir 1 g de polifluorur de vinilidè (PVDF, Aldrich) dissolt en DMF (7,5% en massa) al vial que contenia la suspensió de carbó en acetona i es va tractar amb ultrasons durant 30 min més. A continuació, l'acetona es va evaporar amb una corrent de nitrogen gas, permetent l'obtenció d'una dispersió concentrada de carbó en PVDF. La dispersió va ser abocada sobre un filtre de nylon de 0,45 μm que, finalment, es va introduir en una estufa a 60°C durant 10 min per a eliminar el dissolvent. A la membrana obtinguda em referiré com C-ZrO₂-MMD (*mixed-matrix disk*).

3.2.2. Caracterització cristal·logràfica

Els difractograms corresponents al filtre de nylon comercial, abans i després de recobrir-lo amb el carbó, es mostren a la *figura 3.20*.

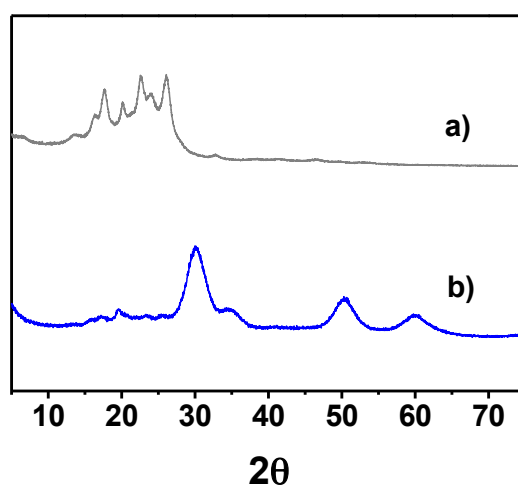


Figura 3.20. Difractograms de raigs X del filtre a) abans i b) després de recobrir-lo amb el carbó (C-ZrO₂-MMD).

El difractograma del filtre sense recobrir mostra un conjunt de reflexions a baix angle que disminueixen la seva intensitat, encara que no desapareixen completament, una vegada es recobreix el filtre amb el carbó. Aquest fet, juntament

amb la presència, en el difractograma de la membrana C-ZrO₂-MMD, dels pics corresponents al carbó precursor (C-UiO-66 (CH)) posen de manifest que el procediment aplicat permet el recobriment del filtre amb una fina capa de carbó.

3.2.3. Caracterització morfològica

A la *figura 3.21.* es mostra la micrografia electrònica del filtre original mentre que, a les *figures 3.22. a 3.24.* es mostren les micrografies electròniques del filtre recobert amb el carbó. Es pot observar com, després del tractament amb la mescla de carbó i PVDF, el filtre queda completament recobert d'una capa uniforme de C-UiO-66 (CH). Una imatge més ampliada de la superfície de la membrana (*figura 3.23.*) demostra l'homogeneïtat del recobriment que està format per nanopartícules del carbó orientades a l'atzar. La capa de carbó depositada és d'uns 200 nm de gruix com mostra la *figura 3.24.* corresponent a la secció transversal de la membrana.

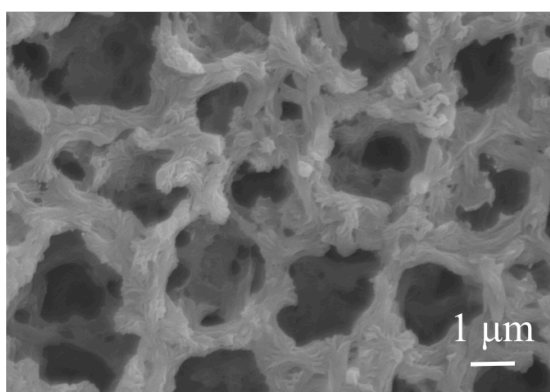


Figura 3.21. Micrografia electrònica de la superfície del filtre de nylon sense recobrir.

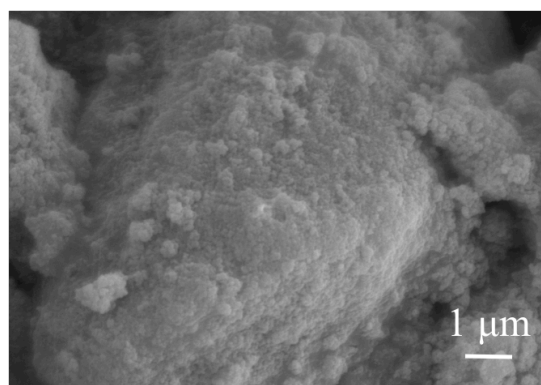


Figura 3.22. Micrografia electrònica de la superfície de la membrana C-ZrO₂-MMD.

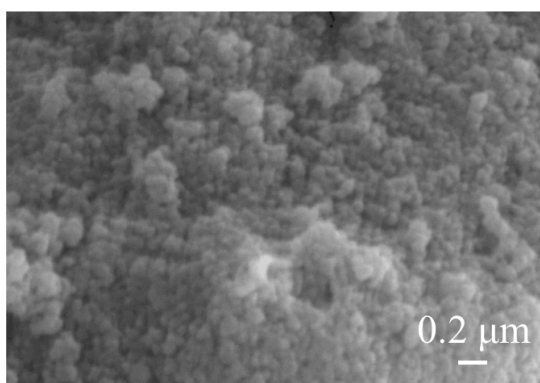


Figura 3.23. Detall de la superfície de la membrana C-ZrO₂-MMD.

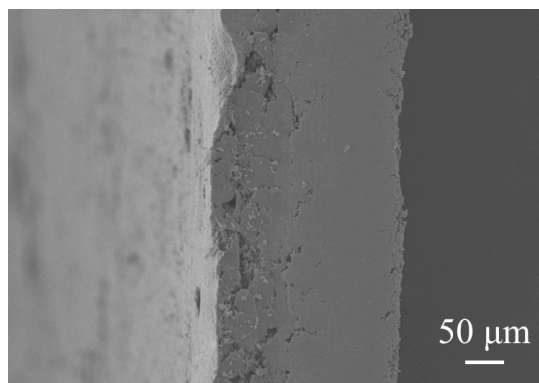


Figura 3.24. Micrografia electrònica de la secció transversal de la membrana C-ZrO₂-MMD.

La presència de zirconi a la membrana C-ZrO₂-MMD es va demostrar mitjançant EDAX (*figura 3.25.*). L'espectre EDAX de la C-ZrO₂-MMD mostra una intensa senyal a aproximadament 2,05 keV, corresponent a la línia L_α del zirconi, absent en el cas del filtre sense recobrir. El mapeig del zirconi de la membrana C-ZrO₂-MMD demostra la distribució homogènia d'aquest element sobre el filtre (*figura 3.26.*), corroborant que el mètode utilitzat permet la deposició d'una capa uniforme del carbó que conté el metall sobre la superfície del filtre.

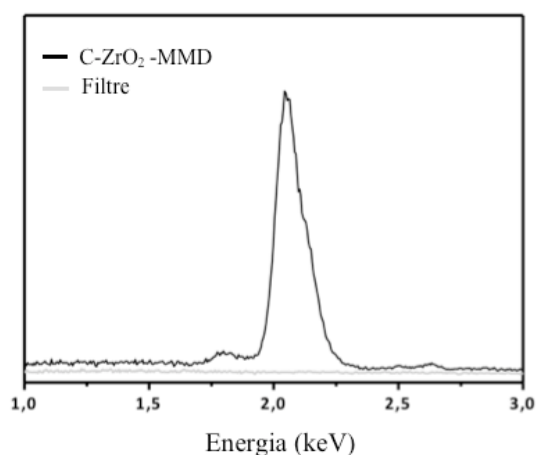


Figura 3.25. Espectre EDAX de la membrana C-ZrO₂-MMD en l'interval d'energies en el que apareix la senyal corresponent a la línia L_α del zirconi.

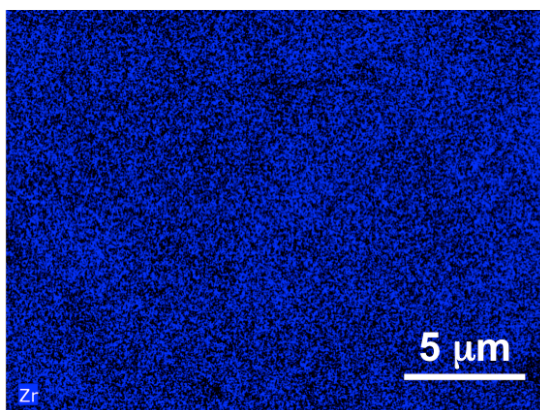


Figura 3.26. Mapa EDAX de distribució del zirconi en la membrana C-ZrO₂-MMD.

3.2.4. Estudi de la capacitat d'adsorció de la membrana

Amb l'objectiu d'estudiar la capacitat d'adsorció de la membrana preparada, es varen fer passar 5 ml de dissolució de rodamina B de 10, 20 i 50 mg/L a través del filtre de nylon comercial sense recobrir i recobert amb el carbó C-UiO-66 (CH), a una velocitat de 1 ml/min aproximadament. A continuació, es va determinar l'absorbància de la dissolució obtinguda. A la *figura 3.27*, es presenten els resultats obtinguts.

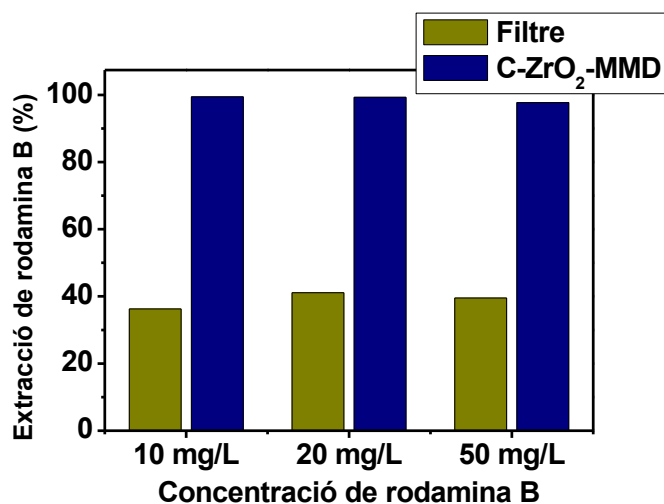


Figura 3.27. Representació de la quantitat de colorant adsorbit en funció de la concentració inicial de la dissolució de Rodamina B.

Com es pot observar, la membrana C-ZrO₂-MMD adsorbeix pràcticament el 100% de rodamina B de les dissolucions en estudi, mentre el filtre sense recobrir només arriba, en el millor dels casos, al 40% d'adsorció en les mateixes condicions.

4. CONCLUSIONS

4. CONCLUSIONS

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

1. Utilitzant diferents mètodes de síntesi s'han preparat xarxes metal·loorgàniques del tipus UiO-66 amb diferent composició i morfologia. A partir dels MOFs s'han obtingut els respectius carbons mitjançant un procés de carbonització. L'estructura i morfologia dels materials obtinguts s'ha caracteritzat mitjançant adequades tècniques instrumentals que han demostrat l'obtenció de materials cristal·lins formats per partícules esferoïdals de mida variable entre els 90 nm i els 300 nm, en el cas dels MOFs, i l'obtenció de materials amorfs formats per partícules esferoïdals de 100 nm, en el cas dels carbons.
2. Els estudis sobre la capacitat d'adsorció de les xarxes metal·loorgàniques, han demostrat que existeix una correlació directa entre la mida de les partícules i la quantitat de rodamina B adsorbida. La capacitat d'adsorció és major en el cas de les mostres sintetitzades amb grup amino el que és probablement degut a una major interacció de la rodamina B amb la superfície d'aquest tipus de mostres.
3. Els estudis sobre la capacitat d'adsorció dels carbons, han demostrat que els carbons obtinguts presenten una capacitat d'adsorció superior a la de les corresponents xarxes metal·loorgàniques precursors i a la d'altres adsorbents comercials. A més, s'ha demostrat que el carbó C-UiO-66 (CH) té una capacitat d'adsorció màxima de 170 mg de Rodamina B per gram de carbó i és fàcilment regenerable.
4. Finalment, s'ha posat a punt un mètode per a la preparació d'una membrana a partir d'un dels carbons obtinguts i s'ha demostrat la capacitat d'adsorció de rodamina B de la membrana en un sistema en flux.

5. BIBLIOGRAFIA

5. BIBLIOGRAFIA

- 1 Sumida, K.; Stück, D.; Mino, L.; Chai, J. D.; Bloch, E. D.; Zavorotynska, O.; Murray, L. J.; Dinca, M.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Head-Gordon, M.; Long, J. R. (2013)
J. Am. Chem. Soc., **135**, 1083.
- 2 Van de Voorde, B.; Boulhout, M.; Vermoortele, F.; Horcajada, P.; Cunha, D.; Lee, J. S.; Chang, J. S.; Gibson, E.; Daturi, M.; Lavalley, J. C.; Vimont, A.; Beurroies, I.; De Vos, D. E. (2013)
J. Am. Chem. Soc., **135**, 9849.
- 3 Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R. (2011)
Chem. Sci., **2**, 1311.
- 4 Bai, Y.; Dou, Y.; Xie, L. H.; Rutledge, W.; Li, J. R.; Zhou, H. C. (2016)
Chem. Soc. Rev., **45**, 2327.
- 5 Banerjee, D.; Parise, J. (2011)
Cryst. Growth. Des., **11**, 13006.
- 6 Zhau, Q. G.; Bu, X.; Mao, C.; Zhao, X.; Feng, P. (2016)
J. Am. Chem. Soc., **138**, 2524.
- 7 Gandara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O. M. (2014)
J. Am. Chem. Soc., **136**, 5271.
- 8 Aguirre-Diaz, L. M.; Reinares-Fisac, D.; Iglesias, M.; Gutierrez-Puebla, E.; Gandara, F.; Snejko, N.; Monge, M. A. (2017)
Coord. Chem. Rev., **335**, 1.
- 9 Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. (2013)
Science, **341**, 1230444.
- 10 Pettinari, C.; Tabacaru, A.; Galli, S. (2016)
Coord. Chem. Rev., **307**, 1.
- 11 Li, B.; Ma, D.; Li, Y.; Zhang, Y.; Li, G.; Shi, Z.; Feng, S.; Zaworotko, M. J.; Ma, S. (2016)
Chem. Mater., **28**, 4781.
- 12 Cohen, S. M. (2012)
Chem. Rev., **112**, 970.

- 13 Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. (2012)
Science, **336**, 1018.
- 14 Padial, N. M.; Quartapelle-Procopio, E.; Montoro, C.; López, E.; Oltra, J. E.; Colombo, V.; Maspero, A.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Barea, E.; Navarro, J. A. R. (2013)
Angew. Chem. Int. Ed., **52**, 8290.
- 15 Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. (2010)
Science, **329**, 424.
- 16 Shearer, G. C.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P. (2016)
Chem. Mater., **28**, 3749.
- 17 Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. O.; Hupp, J. T. (2012)
J. Am. Chem. Soc., **134**, 15016.
- 18 Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X. (2010)
Chem. Rev., **110**, 4606.
- 19 Chughtai, A. H.; Ahmad, N.; Younus, H. A.; Laykov, A.; Verpoort, F. (2015)
Chem. Soc. Rev., **44**, 6804.
- 20 Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. (2011)
Chem. Rev., **112**, 869.
- 21 Jiang, J.; Furukawa, H.; Zhang, Y. B.; Yaghi, O. M. (2016)
J. Am. Chem. Soc., **138**, 10244.
- 22 Jakobsen, S.; Gianolio, D.; Wragg, D. S.; Nilsen, M. H.; Emerich, H.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Lillerud, K. P. (2012)
Phys. Rev. B. Condens. Matter Mater. Phys., **86**, 125429.
- 23 Nalaparaju, A.; Jiang, J. (2012)
J. Phys. Chem. C, **116**, 6925.
- 24 Tavra-Orellana, C.; Batxer, E. F.; Tian, T.; Bennet, T. D.; Slater, N. K. H.; Cheetham, A. K.; Fairen-Jimenez, D. (2015)
Chem. Commun., **51**, 13878.
- 25 Chowdhuri, A. R.; Bhattacharya, D.; Sahu, S. K. (2016)
Dalton Trans., **45**, 2963.
- 26 Yang, Q.; Guillerm, V.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Zhong, C.; Devic, T.; Serre, C.; Maurin, G. (2012)

- Chem. Commun., **48**, 9831.
- 27 Sindoro, M.; Yanai, N.; Jee, A.; Granick, S. (2014)
Acc. Chem. Res., **47**, 459.
- 28 Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F. (2010)
Chem. Mater., **22**, 5216.
- 29 Sachdeva, S.; Pustovarenko, A.; Sudhölter, E. J. R.; Kapteijn, F.; de Smet, L. C. P. M.; Gascon, J. (2016)
CrystEngComm, **18**, 4018.
- 30 Khan, N. A.; Jhung, S. H. (2015)
Coord. Chem. Rev., **285**, 11.
- 31 Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G. E.; Tománek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. (1996)
Science, **273**, 283.
- 32 Wei, D.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; Huang, L.; Yu, G. (2009)
Nano Lett., **9**, 1752.
- 33 Yang, Q. H.; Xu, W.; Tomita, A.; Kyotani, T. (2005)
J. Am. Chem. Soc., **127**, 8956.
- 34 Wu, Z.; Webley, P. A.; Zhao, D. (2012)
J. Mater. Chem., **22**, 11379.
- 35 Chaikittisilp, W.; Ariga, K.; Yamauchi, Y. (2013)
J. Mater. Chem. A, **1**, 14.
- 36 Hu, M.; Reboul, J.; Furukawa, S.; Torad, N. L.; Ji, Q.; Srinivasu, P.; Ariga, K.; Kitagawa, S.; Yamauchi, Y. (2012)
J. Am. Chem. Soc., **134**, 2864.
- 37 Yang, S. J.; Kim, T.; Im, J. H.; Kim, Y. S.; Lee, K.; Jung, H.; Park, C. R. (2012)
Chem. Mater., **24**, 464.
- 38 Liu, B.; Shioyama, H.; Akita, T.; Xu, Q. (2008)
J. Am. Chem. Soc., **130**, 5390.
- 39 Maya, F.; Palomino, C.; Frizzarin, R.; Estela, J.; Turnes, G.; Cerdà, V. (2017)
Trends Anal. Chem., **90**, 142.
- 40 Ma, S.; Goenaga, G. A.; Call, A. V.; Liu, D. J. (2011)
Chem. Eur. J., **17**, 2063.

- 41 Gu, Z. Y.; Yang, C. X.; Chang, N. A.; Yan, X. P. (2012)
Acc. Chem. Res., **45**, 734.
- 42 Yu, Y.; Ren, Y.; Shen, W.; Deng, H.; Gao, Z. (2013)
Trends Anal. Chem., **50**, 33.
- 43 Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K. H. (2015)
Trends Anal. Chem., **73**, 39.
- 44 Rocío-Bautista, P.; Pacheco-Fernández, I.; Pasán, J.; Pino, V. (2016)
Anal. Chim. Acta, **939**, 26.
- 45 Hu, Y.; Song, C.; Liao, J.; Huang, Z.; Li, G. (2013)
J. Chromatogr. A, **1294**, 17.
- 46 Li, X.; Xing, J.; Chang, C.; Wang, X.; Bai, Y.; Yan, X.; Liu, H. (2014)
J. Sep. Sci., **37**, 1489.
- 47 Gu, Z. Y.; Wang, G.; Yan, X. P. (2010)
Anal. Chem., **82**, 1365.
- 48 Centrone, A.; Santiso, E. E.; Hatton, T. A. (2011)
Small, **7**, 2356.
- 49 Yang, C. X.; Chen, Y. J.; Wang H. F.; Yan X. P. (2011)
Chem. Eur. J., **17**, 11734.
- 50 Yang, C. X.; Yan, X. P. (2011)
Anal. Chem., **83**, 7144.
- 51 Sugikawa, K.; Nagata, S.; Furukawa, Y.; Kokado, K.; Sada, K. (2013)
Chem. Mater., **25**, 2565.
- 52 Kreno, L. E.; Greeneltch, N. G.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Van Duyne, R. P. (2014)
Analyst, **139**, 4073.
- 53 Fu, Y. Y.; Yang, C. X.; Yan, X. P. (2013)
Chem. Eur. J., **19**, 13484.
- 54 Saeed, A.; Maya, F.; Xiao, D. J.; Najam-ul-Haq, M.; Svec F.; Britt D. K. (2014)
Adv. Funct. Mater., **24**, 5790.
- 55 Fu, Y. Y.; Yang, C. X.; Yan, X. P. (2013)
Chem. Eur. J., **49**, 7162.
- 56 Xiong, Z.; Ji, Y.; Fang, C.; Zhang, Q.; Zhang, L.; Ye, M.; Zhang, W.; Zou, H. (2014)
Chem. Eur. J., **20**, 7389.
- 57 Venna, S. R.; Carreon, M. A. (2009)

- J. Am. Chem. Soc., **132**, 76.
- 58 Bae, T. H.; Lee, J. S.; Qiu, W.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S. (2010)
Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 9863.
- 59 Rodenas, T.; Luz, I.; Prieto, G.; Seoane, B.; Miro, H.; Corma, A.; Kapteijn, F.;
Llabrés i Xamena, F. X.; Gascon, J. (2015)
Nat. Mater., **14**, 48.
- 60 Su, N. C.; Sun, D. T.; Beavers, C. M.; Britt, D. K.; Queen, W. L.; Urban, J. J.
(2016)
Energy Environ. Sci., **9**, 922.
- 61 Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.;
Lillerud, K. P. (2008)
J. Am. Chem. Soc., **130**, 13850.
- 62 Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.;
Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P. (2010)
Chem. Mater., **22**, 6632.
- 63 Hasan, Z.; Khan, N. A.; Jhung, S. H. (2016)
Chem. Eng. J., **284**, 1406.
- 64 Gao, J.; Huang, C.; Lin, Y.; Tong, P.; Zhang, L. (2016)
J. Chromatogr. A, **1436**, 1.
- 65 Shang, H. B.; Yang, C. X.; Yan, X. P. (2014)
J. Chromatogr. A, **1357**, 165.
- 66 Zhang, W.; Yan, Z.; Gao, J.; Tong, P.; Liu, W.; Zhang, L. (2015)
J. Chromatogr. A, **1400**, 10.
- 67 Lin, C. L.; Lirio, S.; Chen, Y. T.; Lin, C. H.; Huang, H. Y. (2014)
Chem. Eur. J., **20**, 3317.
- 68 Ghani, M.; Font, M. F.; Salehinia, S.; Palomino, C.; Maya, F.; Berlier, G.;
Saraji, M.; Cerdà, V.; Turnes, G. (2017)
J. Chromatogr. A, **1488**, 1.
- 69 Ghani, M.; Frizzarin, R. M.; Maya, F.; Cerdà, V. (2016)
J. Chromatogr. A, **1453**, 1.
- 70 Hao, L.; Wang, C.; Wu, Q.; Li, Z.; Zang, X.; Wang, Z. (2014)
Anal. Chem., **86**, 12199.
- 71 Klug, H. P.; Alexander, L. E. (1974)
“X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials”
Wiley: New York.

- 72 Azároff, L. V.; Buerger, M. J. (1958)
“The Powder Method in X-ray Crystallography”
McGraw Hill: New York.
- 73 James, R. W. (1962)
“The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays”
G. Bell and Sons: London.
- 74 Bragg, W. H. (1915)
Nature, **95**, 561.
- 75 Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W.; Teller, E. (1940)
J. Am. Chem. Soc., **62**, 1723.
- 76 Brunauer, S.; Emmet, P.; Teller, E. (1938)
J. Am. Chem. Soc., **60**, 309.
- 77 Zhu, X.; Gu, J.; Wang, Y.; Li, B.; Li, Y.; Zhao, W.; Shi, J. (2014)
Chem. Commun., **50**, 8779.
- 78 Garibay, S.; Cohen, S. (2010)
Chem. Commun., **46**, 7700.
- 79 Saraji, M.; Narges, M. (2016)
J. Chromatogr. A, **1460**, 33.
- 80 Wilhelm, P.; Stephan, D. (2007)
J. Photochem. Photobiol. A, **185**, 19.

6. ANNEX

6. ANNEX

Part de la investigació descrita en aquesta Memòria ha donat com a resultat una publicació científica, de la qual s'adjunta una còpia:



Metal-organic framework mixed-matrix disks: Versatile supports for automated solid-phase extraction prior to chromatographic separation



Milad Ghani^{a,b}, Maria Francesca Font Picó^a, Shima Salehinia^{a,c}, Carlos Palomino Cabello^a, Fernando Maya^{a,*}, Gloria Berlier^d, Mohammad Saraji^b, Víctor Cerdà^a, Gemma Turnes Palomino^{a,*}

^a Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, Palma de Mallorca, E-07122, Spain

^b Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran

^c Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Kashan University, 87317-51167, Kashan, Iran

^d University of Torino, Department of Chemistry and NIS Centre, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 September 2016

Received in revised form 25 January 2017

Accepted 26 January 2017

Available online 29 January 2017

Keywords:

Metal-organic frameworks

Mixed-matrix disks

Solid-phase extraction

Sequential injection analysis

High performance liquid chromatography

Phenols

ABSTRACT

We present for the first time the application of metal-organic framework (MOF) mixed-matrix disks (MMD) for the automated flow-through solid-phase extraction (SPE) of environmental pollutants. Zirconium terephthalate UiO-66 and UiO-66-NH₂ MOFs with different size (90, 200 and 300 nm) have been incorporated into mechanically stable polyvinylidene difluoride (PVDF) disks. The performance of the MOF-MMDs for automated SPE of seven substituted phenols prior to HPLC analysis has been evaluated using the sequential injection analysis technique. MOF-MMDs enabled the simultaneous extraction of phenols with the concomitant size exclusion of molecules of larger size. The best extraction performance was obtained using a MOF-MMD containing 90 nm UiO-66-NH₂ crystals. Using the selected MOF-MMD, detection limits ranging from 0.1 to 0.2 μg L⁻¹ were obtained. Relative standard deviations ranged from 3.9 to 5.3% intra-day, and 4.7–5.7% inter-day. Membrane batch-to-batch reproducibility was from 5.2 to 6.4%. Three different groundwater samples were analyzed with the proposed method using MOF-MMDs, obtaining recoveries ranging from 90 to 98% for all tested analytes.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) are an exciting class of crystalline materials based on the coordination of metal ions or clusters with rigid organic linkers, creating extended ordered networks [1–4]. Due to their large surface area, low density, and tunable composition, MOFs have been widely studied for their use in gas storage [5], separation [6], or catalysis [7]. In the past years the use of MOFs in the analytical chemistry field has been constantly growing [8–11]. MOFs are promising materials for sampling [12,13], sample preparation [14,15], analyte separation [16–18] and detection [19,20]. For all these applications, MOFs are used directly, or as templates for other materials, such as carbons, metal oxides or layered double hydroxides [21,22].

However, due to their small size and non-spherical morphology, it is difficult to fully exploit MOFs properties for extraction or separation applications, requiring additional MOF processing strategies such as growth of MOFs on particles [23–26] and monoliths [27–31], or MOF magnetization [32–34]. In addition, MOFs have been incorporated in membranes using different approaches [35–38]. Among them, the entrapment of a high load of well dispersed MOF crystals in a polyvinylidene difluoride (PVDF) matrix, has been recently reported for the preparation of useful membranes for molecular size selective filtration [39].

Among the different types of MOFs, UiO (*Universitetet i Oslo*) MOFs, based on the coordination of zirconium clusters with aromatic carboxylic acids, are excellent candidates for the development of analytical applications due to their high stability [40,41]. The most well-known MOF of the UiO family is the UiO-66, obtained by linking zirconium clusters using terephthalic acid, which contain benzene rings that can interact with other aromatic compounds via π–π interactions. Already reported applications are the use of the UiO-66 MOF as sorbent for the dispersive solid-phase extraction

* Corresponding authors.

E-mail addresses: fernando.maya@uib.es (F. Maya), g.turnes@uib.es (G. Turnes Palomino).

of polychlorinated biphenyls [42], as fiber coating for solid-phase microextraction [43,44], as coating of magnetic microspheres for magnetic solid-phase extraction [45] or embedded in a polymer monolith for solid-phase microextraction [46].

MOF-polymer composites shaping mixed-matrix membranes have already been explored for the separation of gases [6]. However, these composite materials have not been exploited as supports for solid-phase extraction (SPE) yet. The potential advantages of MOF mixed-matrix supports for SPE are: i) Excellent flow-through properties, enabling SPE applications using MOFs (independently of their crystal size and shape); ii) Simple automation of the SPE process using flow-based techniques, avoiding high backpressures, or the clogging of the flow manifold tubing with small particles; iii) Simple functionalization of the sorbent, just by selecting the appropriate organic linker used in the MOF synthesis; iv) Simple preparation of sorbents enabling the enrichment of target compounds and simultaneously the size exclusion in the desorption step of compounds with a larger molecular size than the pore size of the selected MOF.

The aim of this work is to explore the use of MOF mixed-matrix disks (MMD) as supports for SPE prior to chromatographic separation. Using a polyvinylidene fluoride (PVDF) matrix, disks containing entrapped UiO-66 MOFs (MOF-MMD) have been prepared and characterized. To obtain the best performance for SPE, the effect of the crystal size and chemical composition of the MOFs on the extraction of seven substituted phenols has been studied. The SPE process has been automated using the sequential injection analysis (SIA) technique [47,48], and the extracted phenols have been separated and quantified by means of HPLC analysis, obtaining an efficient method for the preconcentration and separation of the selected analytes from groundwater samples.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Acetonitrile (HPLC, $\geq 99.8\%$), ethanol ($\geq 99.8\%$), methanol ($\geq 99.8\%$), acetone ($\geq 99.8\%$), isopropanol ($\geq 99.8\%$), terephthalic acid (99%), N,N-dimethylformamide (DMF, 99.5%), and HCl (37%) were obtained from Scharlau (Barcelona, Spain). Benzoic acid (98%), 4-nitrophenol (4-NP, 98%), 2-chlorophenol (2-CP, 98%), 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP, 98%), 2-nitrophenol (2-NP, 98%), 2,4-dimethyl phenol (2,4-DMP, 98%), 4-chloro-3-methyl phenol (4-C-3MP, 98%) and 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP, 98%) were obtained from Sigma & Aldrich (St. Louis, USA). Zirconium (IV) chloride ($ZrCl_4$, 98%), was obtained from ACROS (New Jersey, USA). Polyvinylidene difluoride was purchased from a local hardware store.

A stock standard solution of each phenol (2000 mg L^{-1}) was prepared in methanol. An intermediate solution with a concentration of 20 mg L^{-1} of each phenol was prepared by diluting the stock standard solution in water. A standard mixture of phenols (1 mg L^{-1}) was prepared in water. Working solutions were prepared daily by diluting the intermediate solution in water. All solutions were prepared using Milli-Q water (Direct-8 purification system, resistivity $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Millipore Iberica, Spain).

2.2. Instrumentation

The SIA system is based on a bi-directional syringe pump (5000-step automatic burette (model Bu4) from Crison, Alella, Barcelona, Spain) equipped with a 5-mL glass syringe from Hamilton (Bonaduz, Switzerland) and a three-way solenoid head valve (SV, N-Research, West Caldwell, NJ). The normally open port (OFF) of the solenoid valve of the syringe is connected to a carrier reser-

voir, while the normally closed position (ON) is connected, through a holding coil, to the central port of an eight port multiposition valve (MPV, Sciware Systems SL, Spain), which is used for the selection of the sample, the eluent, and to connect to the extraction device. All tubing is polytetrafluoroethylene (PTFE) 0.8 mm i.d., except the holding coil made of PTFE 1.6 mm i.d. ($V = 5 \text{ mL}$).

The extraction device (Sciware Systems SL, Fig. S1) is a two-piece polymethyl methacrylate cylinder with an internal cavity to hold the MOF-MMD [49–51]. The prepared disks have a 50 mm diameter. A smaller piece of 10 mm diameter is cut and placed inside the extraction device. The effective extraction area, measured using the dye rhodamine B as tracer is 7 mm. The extraction device is connected to an additional solenoid valve (V5, MTV-3-N1/4UKG, 2 bar maximum nominal pressure, Takasago, Japan) enabling the collection of the eluate into a vial for further HPLC analysis. The additional solenoid valve is controlled by the syringe pump module through an additional port. The syringe pump and the selection valve modules are controlled using the software package AutoAnalysis 5.0 (Sciware Systems SL).

A Jasco HPLC instrument equipped with a high-pressure pump (PU-4180), a manual injector ($20 \mu\text{L}$), and a UV-vis diode array detector (MD-4017) was used for the determination of the selected analytes. Separation was performed at room temperature on a Phenomenex[®] Kinetex EVO C_{18} 100A core-shell column ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, i.d. $5 \mu\text{m}$) with a guard column ($5 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ i.d.) from the same material. The mobile phase consisted of acetonitrile (solvent A) and water (solvent B) adjusted to pH 2.8 with sulfuric acid. The gradient program was as follows: 0–3 min, 20% solvent A; 15 min, 55% solvent A; 20 min, 80% solvent A. The mobile phase was used at a flow rate of 1.0 mL min^{-1} . The detection was performed at 200 nm for 2-CP and 2,4-DMP, at 285 nm for 2-NP, 4-C-3MP and 2,4-DNP, at 230 nm for 2,4-DCP, and at 302 nm for 4-NP.

The morphology and elemental distribution of the prepared materials were analyzed by a scanning electron microscope (SEM) Hitachi S-3400N, equipped with a Bruker AXS Xflash 4010 energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) system. Nitrogen adsorption isotherms were measured at 77 K using a Micromeritics ASAP 2020 physisorption analyzer. All samples were outgassed at 423 K for 6 h prior to measurement. Data were analyzed using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model to determine the specific surface area. Powder X-ray diffraction (XRD) data were collected using $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) radiation on a Siemens D5000 diffractometer.

2.3. Synthesis of UiO-66 and UiO-66-NH₂ MOFs

The different UiO-66 MOFs were prepared by adapting procedures reported in the literature [52–54]. Six UiO-66 samples were prepared with different size and/or functional group of the organic linker using three different preparation methods (solvothermal, microwave and modulated synthesis):

2.3.1. Synthesis of UiO-66

For the solvothermal synthesis of UiO-66, 0.17 g of terephthalic acid were added under constant stirring to 0.25 g of $ZrCl_4$ dissolved in 12 mL of dimethylformamide (DMF) in the Teflon liner of an autoclave. After 5 min of additional stirring, the autoclave was placed in an oven for 24 h at 120°C . The obtained solid was filtered and washed thoroughly with ethanol and vacuum dried.

2.3.2. Synthesis of UiO-66-NH₂

The preparation procedure was analogous to that used for the preparation of UiO-66, replacing the terephthalic acid linker by 0.19 g of 2-aminoterephthalic acid.

2.3.3. Microwave synthesis of MW-UiO-66

For the microwave synthesis of UiO-66, 0.15 g of $ZrCl_4$ were dissolved in 40 mL of DMF in the Teflon liner of an autoclave. After 30 min of stirring, 0.12 g of terephthalic acid were added under constant agitation. Reaction was carried out in a microwave oven (Stard D, Milestone) for 2 h at 120 °C. The obtained solid was filtered and washed thoroughly with ethanol and vacuum dried.

2.3.4. Microwave synthesis of MW-UiO-66-NH₂

An analogous procedure to that used for the synthesis of MW-UiO-66 was followed, replacing the terephthalic acid by 0.13 g of 2-aminoterephthalic acid.

2.3.5. Modulated synthesis of NP-UiO-66

For the modulated synthesis of UiO-66, 0.24 g of $ZrCl_4$ were dissolved in 18 mL of DMF in an autoclave. 0.16 g of terephthalic acid, 1.22 g of benzoic acid and 0.165 mL of HCl were added under constant stirring. After 5 min of additional stirring, the autoclave was placed in an oven for 48 h at 120 °C. The obtained solid was filtered and washed thoroughly with ethanol and vacuum dried.

2.3.6. Modulated synthesis of NP-UiO-66-NH₂

The preparation procedure was analogous to that used for the preparation of NP-UiO-66, replacing the terephthalic acid linker by 0.17 g of 2-aminoterephthalic acid.

2.4. Preparation of MOF-MMDs

The MOF-MMDs were prepared adapting a previously reported method [39]. Dry UiO-66 or UiO-66-NH₂ powder was dispersed in 5 mL of acetone (30 mg MOF/mL acetone) by sonicating for 15 min. Then, 1.0 g of a PVDF/DMF solution (7.5 wt.% PVDF) was added to the vial containing the MOF and acetone suspension and sonicated for another 15 min. Thereafter, the acetone was evaporated under a stream of pure nitrogen gas, which resulted in a well dispersed and concentrated MOF-PVDF dispersion in DMF. This final dispersion was casted onto a circular glass Petri Dish (50 mm diameter). After that, solvent was removed by heating at 70 °C for 1 h and the resulting MOF-MMD was delaminated from the glass substrate by immersion in methanol. Finally, the films were thoroughly washed with methanol and dried in air. MOF-MMDs were conditioned with methanol, followed by water, prior to their use as SPE sorbents. Blank PVDF membranes were prepared in the absence of MOF following the same procedure. The thickness of the prepared disks was approximately 0.1 mm, which is an intermediate thickness between the thickness of other reported MOF mixed-matrix membranes (0.035 mm) [39], and commercial SPE disks based on polystyrene beads entrapped on a PTFE matrix (0.5 mm) [55].

2.5. Samples

In order to study the performance of the developed methodology for real sample analysis, three different water samples were collected from groundwater reservoirs located in the vicinity of different solid waste treatment plants from the Island of Majorca, Spain. All samples were used without any dilution before extraction. The samples were filtered using a nylon membrane filter (0.45 μm, Millipore, Bedford, MA, USA) before use.

2.6. Solid-phase extraction procedure

The SIA system used for the application of MOF-MMDs as sorbents for automated SPE is schematically shown in Fig. 1a. The SIA procedure followed for the SPE of phenols is detailed below.

Briefly, an appropriate sample volume (typically 1.5 mL) was loaded into the holding coil through position 2 of the selection

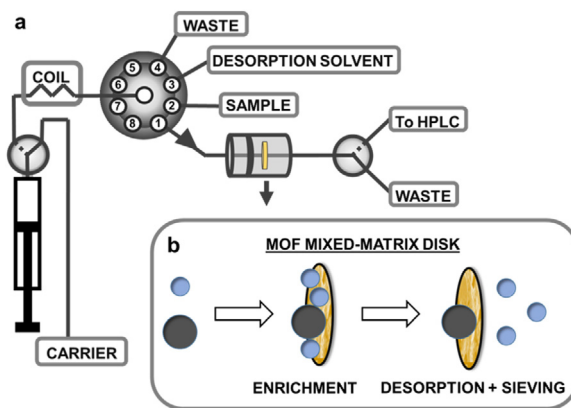


Fig. 1. Representation of the developed set-up for the implementation of MOF-MMDs for automated SPE (a), and the SPE process using MOF-MMDs (b).

valve (SV). The SV was then connected to position 1 and the sample was pumped through the holder containing the MOF-MMD, followed by a volume of carrier to wash the non-retained analytes in the disk. By using an external solenoid valve placed at the outlet of the homemade extraction device, the sample matrix was directed to a waste reservoir. Thereafter, the selection valve was connected to position 3 in order to load an appropriate amount of desorption solvent, and then connected again to position 1 to pump it through the disk desorbing the analytes and, simultaneously, excluding larger molecules if present in the sample (Fig. 1b). In this step, the additional solenoid valve was turned on enabling the collection of the eluate in a vial, for the subsequent HPLC analysis of the extracted analytes. The collected solvent was evaporated under a gentle stream of nitrogen by an off-line procedure and reconstituted in 50 μL of acetone. Finally, a 20 μL portion of the extract was analyzed by HPLC.

3. Results and discussion

3.1. MOF characterization

The six different UiO samples prepared were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen physisorption in order to study their structural, morphological and textural properties.

The XRD patterns and SEM images of the synthesized samples are shown in Fig. 2. The X-ray diffractograms of all the UiO-66 (Fig. 2a) and UiO-66-NH₂ (Fig. 2e) samples showed good crystallinity and were in good agreement with the theoretical diffraction pattern of the UiO-66 structure obtained from crystallographic data reported by Zhao et al. [56], demonstrating that in all cases pure phase UiO MOFs were obtained.

The morphology and the average crystallite size were determined using SEM (Fig. 2b to d and f to h). Electronic micrographs show that all the samples, regardless of the preparation method used, were formed by aggregates of particles with globular shape and different size. Solvothermal synthesis produced materials with an average size of approximately 300 nm (Figs. 2b and f), while in the case of microwave-assisted synthesis (Fig. 2c and g), smaller particles of approximately 200 nm were obtained. Nanoparticles, with an approximate size of 90 nm, were obtained using a modulated synthesis approach for the termination of the MOF crystal growth at an earlier stage by the addition of benzoic acid (Fig. 2d and h).

Nitrogen adsorption isotherms at 77 K are shown in Fig. S2. The obtained BET specific surface areas decreased in the following order: NP-UiO-66 (1251 m²/g) > NP-UiO-66-NH₂ (1238 m²/g) >

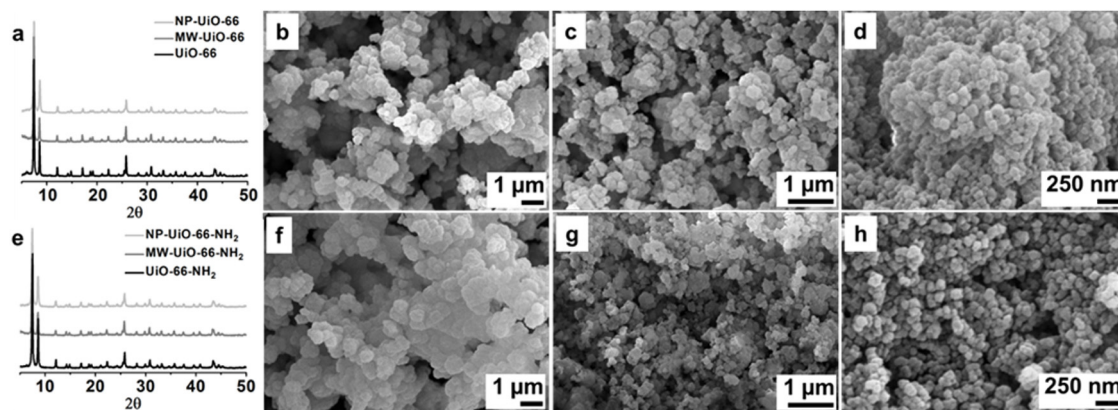


Fig. 2. XRD pattern of the synthesized UiO-66 samples (a), SEM images of the prepared UiO-66 (b), MW-UiO-66 (c) and NP-UiO-66 (d), XRD pattern of the synthesized UiO-66-NH₂ samples (e), SEM images of the prepared UiO-66-NH₂ (f), MW-UiO-66-NH₂ (g) and NP-UiO-66-NH₂ (h).

MW-UiO-66 (1031 m²/g) > MW-UiO-66-NH₂ (1028 m²/g) > UiO-66 (938 m²/g) > UiO-66-NH₂ (928 m²/g), being this decrease probably related to the corresponding increase in the particle size.

3.2. Selection of optimum MOF-MMD for the extraction of phenols

The aim of this study is to select the MOF-MMD with the best extraction performance for the automated SPE of substituted phenols from waters. As a preliminary experiment, the prepared bulk MOFs were used as sorbents for the extraction of the dye rhodamine B under batch conditions. 100 mg of each of the prepared bulk UiOs were added into 100 mL of a 10 mg L⁻¹ rhodamine B aqueous solution. After stirring for 15 min, the remaining rhodamine B in solution was measured using UV-vis spectrophotometry. The trend for the extraction of rhodamine B in batch using the bulk UiOs is shown in Fig. 3a. A remarkable increase on the extraction of rhodamine B was observed by decreasing the particle size of the UiO. When UiOs with similar size and different linker are compared, UiOs obtained using the 2-aminoterephthalic acid as ligand showed a superior extraction performance.

The prepared UiO MOFs were then entrapped in PVDF matrices, and studied as sorbents for the automated SPE of seven substituted phenols (4-NP, 2-CP, 2,4-DNP, 2-NP, 2,4-DMP, 4-C-3-MP and 2,4-DCP). The performance for the extraction of phenols (Fig. 3b) improved slightly after SPE using a bare PVDF disk as sorbent, in comparison with the direct injection of phenols. When SPE was performed using MOF-MMDs the extraction performance improved considerably. This improvement on the extraction of phenols is attributed to the existence of π-π interactions between the aromatic rings of the phenols and the aromatic rings of the terephthalic acid linkers in the UiO framework, although the Zr-O sites present in the UiO MOFs and the amino groups of the organic linker used in the preparation of the UiO-66-NH₂ series could also contribute to the extraction process. The best extraction performance for all the tested MOFs was obtained by using the MOF with the smallest particle size, and the highest surface area, and containing amino functional groups. According to this, the NP-UiO-66-NH₂ MMD was selected for the study of the extraction variables and the development of further applications for real sample analysis.

Characterization results of the UiO-MMD containing NP-UiO-66-NH₂ crystals are shown in Fig. 4. Fig. 4a shows a SEM micrograph of the bare PVDF disk prepared in the absence of MOFs. SEM micrographs at different magnifications of the MOF-MMD (Fig. 4b and c) show that the NP-UiO-66-NH₂ crystals are well integrated with the polymer binder forming a dense packing. The X-ray diffraction pattern of the UiO-MMD (Fig. 4d) shows intense peaks matching well with those of the bulk compound (Fig. 2e) and those of the

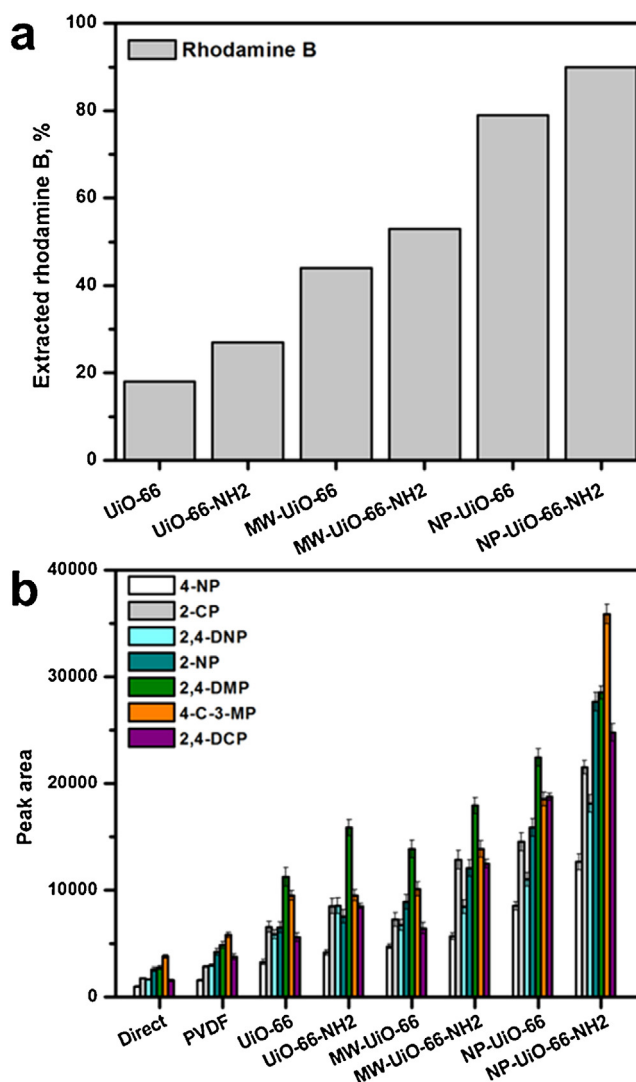


Fig. 3. Amount of rhodamine B extracted in batch mode using the bulk UiO MOFs (Conditions: Rhodamine B concentration, 10 mg L⁻¹. Extraction time, 15 min) (a). Extraction performance of the automated SPE of phenols using different UiO-based MOF-MMDs (Conditions: 1.5 mL of sample solution (pH=6). Sample flow rate, 1 mL min⁻¹. Analyte concentration, 50 μg L⁻¹. Desorption solvent, 0.5 mL methanol containing 0.1 mmol L⁻¹ NaOH. Desorption solvent flow rate, 1 mL min⁻¹) (b).

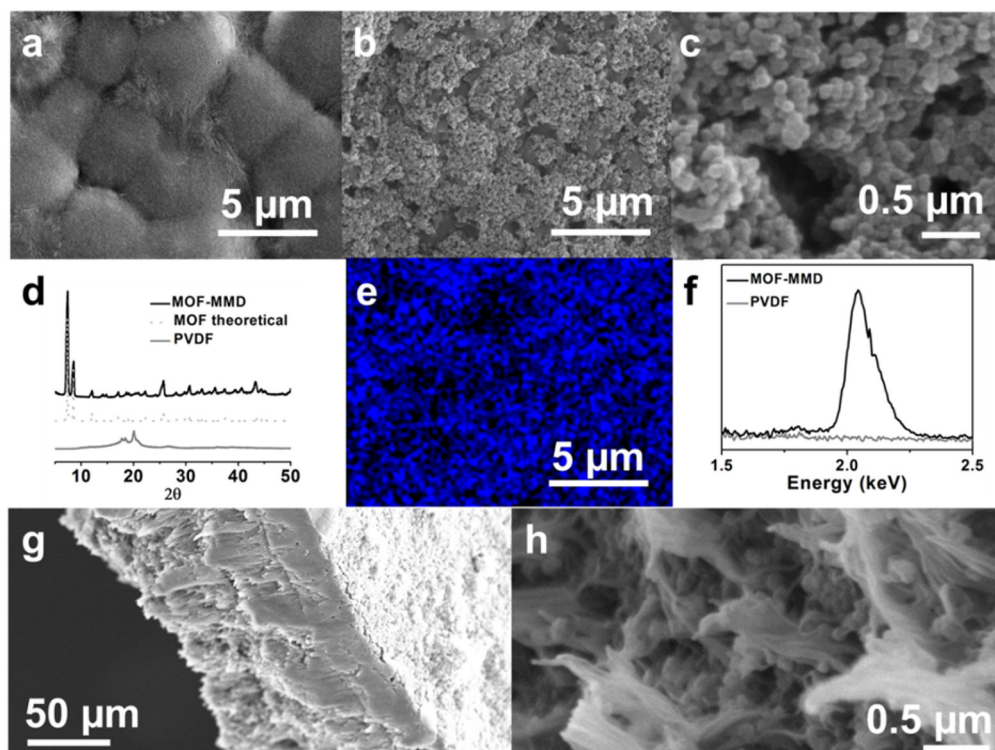


Fig. 4. SEM micrographs of a bare PVDF disk (a) and a NP-UiO-66-NH₂-MMD (b, c). XRD patterns of a bare PVDF disk and a NP-UiO-66-NH₂-MMD (The simulated pattern of the bulk material, obtained from the crystallographic data reported by Zhao et al. [56], is shown for the sake of comparison) (d). EDS mapping of Zr of the NP-UiO-66-NH₂-MMD (e). EDS spectra of the bare PVDF disk and the NP-UiO-66-NH₂-MMD (f). Cross-section SEM micrographs of the NP-UiO-66-NH₂-MMD (g, h).

simulated pattern of the bulk material obtained from the crystallographic data reported by Zhao et al. [56], corroborating that, as also shown by SEM (Fig. 4c), MOFs crystals remain intact after mixing with the PVDF. EDS spectrum shows an intense Zr band while no zirconium is detected in the bare disk, demonstrating the presence of this element in the UiO-MMD (Fig. 4f). In addition, elemental EDS mapping (Fig. 4e) shows the homogeneous distribution of Zr in the MOF-MMDs. As it can be observed in Fig. 4g, where a detailed cross-section SEM image of the UiO-MMD is shown, the total thickness of the disk is around 100 μm. A higher magnification of the cross-section of the MOF-MMD (Fig. 4h) shows the coexistence of both UiO crystals and the PDVF matrix, corroborating the good integration of MOF particles into the polymer.

3.3. Selection of the solvent for analyte desorption from the MOF-MMD

Different organic solvents were studied in order to obtain the best desorption conditions of the analytes from the MOF-MMD. Fig. 5 shows the effect of methanol, ethanol, isopropanol, acetonitrile and acetone on the desorption of the analytes from the NP-UiO-66-NH₂-MMD. All solvents tested were appropriated for the desorption of the different analytes. However, the best desorption performance was obtained using acetone. Therefore, acetone was selected as desorption solvent for further experiments.

In order to ensure analyte desorption from the MOF-MMD all desorption solvent mixtures were prepared containing 0.1 mmol L⁻¹ NaOH, which also prevented the loss of analyte during the solvent evaporation process. However, the concentration of added NaOH need to be selected carefully in order to avoid damage of the used stationary phase material in the further chromatographic analysis of the SPE extract.

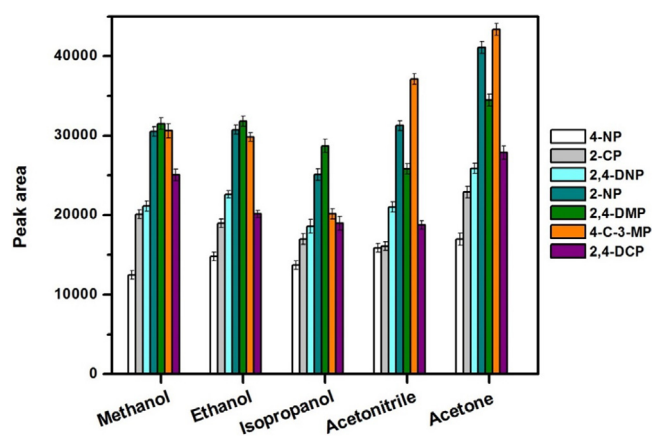


Fig. 5. Desorption solvent selection for the automated SPE of phenols using the NP-UiO-66-NH₂-MMD. Conditions: sample volume, 1.5 mL (pH=6). Sample flow rate, 1 mL min⁻¹. Analyte concentration, 50 μg L⁻¹. Desorption solvent contains 0.1 mmol L⁻¹ NaOH. Desorption solvent flow rate, 1 mL min⁻¹.

3.4. Study of the extraction parameters

Sample volume, desorption solvent volume, and flow rates for the extraction and desorption steps are critical parameters for the development of SPE procedures performed by flow-based techniques working under non-equilibrium conditions.

Fig. 6a shows the influence of the sample volume on the preconcentration of phenols. Under the selected experimental conditions, the extracted quantity of all analytes increased while increasing the sample volume from 0.5 mL to 2.0 mL. Using a sample volume of 2 mL, apparent breakthrough was observed for 4-NP and 2-NP. A volume of 1.5 mL of sample was subsequently adopted to perform

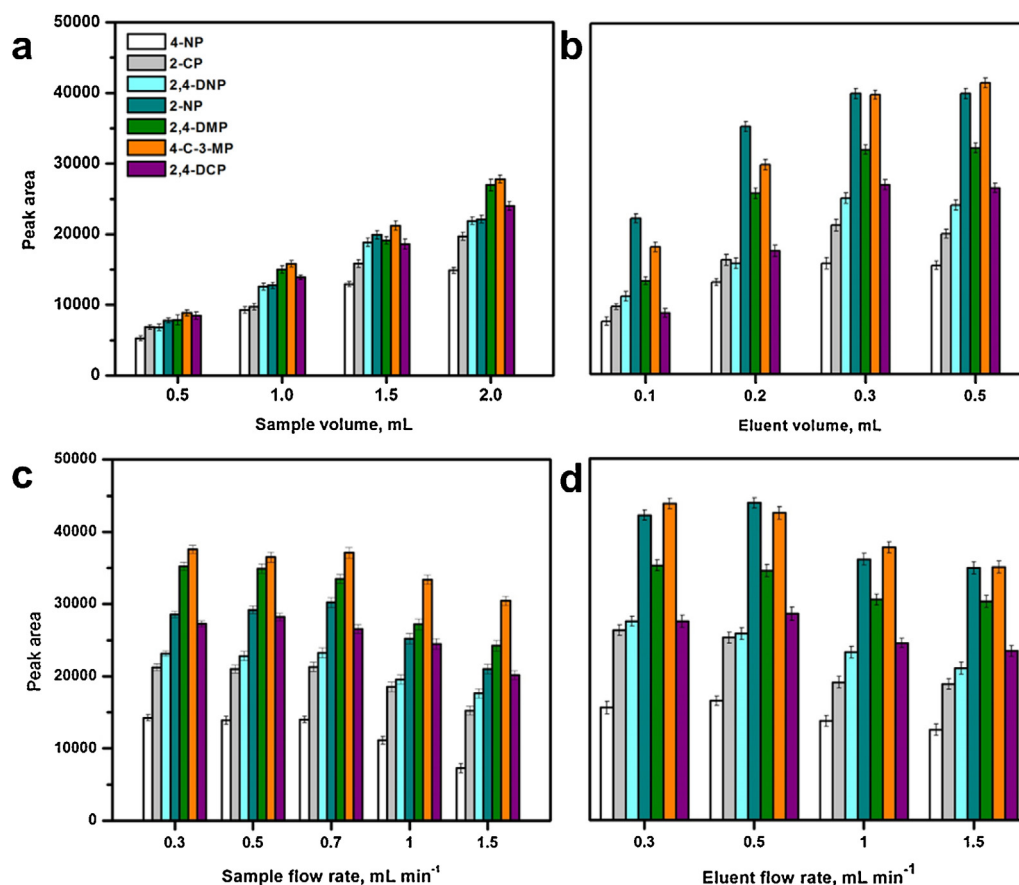


Fig. 6. Effect of the sample volume (a), desorption solvent volume (b), sample flow rate (c) and desorption solvent flow rate (d) on the automated SPE of phenols using the NP-UiO-66-NH₂-MMD as sorbent. Conditions: sample volume, 1.5 mL (pH = 6). Sample flow rate, 1 mL min⁻¹. Analyte concentration, 50 μg L⁻¹. Desorption solvent, 0.3 mL acetone containing 0.1 mmol L⁻¹ NaOH. Desorption solvent flow rate, 1 mL min⁻¹. Unless otherwise stated in the graphs.

further experiments, in a compromise between an appropriate sensitivity and a high extraction throughput.

Fig. 6b shows the effect of the desorption solvent volume on the elution of the extracted phenols from the MOF-MMD disk. The desorption solvent volume was studied from 0.1 mL to 0.5 mL in order to minimize solvent consumption in the desorption step, while ensuring the efficient desorption of the retained analytes from the SPE support. The performance of the method increased by increasing the desorption solvent volume up to a volume of 0.3 mL. The use of larger volumes (0.5 mL) did not lead to any further improvement. Therefore a desorption solvent volume of 0.3 mL was selected for further experiments. The effect of the sample extraction flow rate was studied in the range from 0.3 mL min⁻¹ (minimum volume allowed by the syringe pump equipped with a 5 mL syringe) to 1.5 mL min⁻¹. Fig. 6c shows a slight decrease of analyte extraction at higher flow rates. The increase of the sample flow rate decreases the contact time between the analytes and the MOF-MMD, decreasing the mass transfer, and therefore, the extracted quantity of analyte. In a compromise between a high extraction efficiency and a high extraction throughput, a flow rate for the extraction step of 1 mL min⁻¹ was adopted for further experiments. Fig. 6d shows the effect of the desorption solvent flow rate on the desorption of the retained analytes from the MOF-MMD. The effect of the flow rate on the desorption step follows a similar trend to that of the extraction step. When increasing the desorption solvent flow rate, the contact time between the desorption solvent and the sorbent with the retained analytes decreases, decreasing as well the action of the solvent on the desorption process. The effect of the desorption solvent flow rate was studied from 0.3 mL min⁻¹ to 1.5 mL min⁻¹.

The highest flow rate that enabled the maximum efficiency on the desorption step was 0.5 mL min⁻¹, being so adopted for further experiments.

The effect of the sample pH was also considered due to the ionizable nature of the analytes, as well as to possible changes on the surface charge of the MOF embedded in the PVDF disk. As shown in Fig. S3, pH did not have a significant effect on the extracted quantity, when varied from pH = 4 to pH = 8. Two of the studied analytes are acidic phenolic compounds (2,4-DNP, pKa 4.11; 2-NP, pKa 4.89) while four of them are basic phenols (2,4-DCP, pKa 8.9; 2-CP, pKa 9.26; 4-C-3-MP, pKa 9.71; 2,4-DMP, pKa 10.6). For these analytes, the influence of the pH of the sample in the considered range is almost negligible. However, the influence of the pH of the sample is more noticeable for the 4-NP (pKa 7.16), observing a decrease on the extracted quantity of this analyte when the extraction is performed at pH = 8. Therefore, the sample pH was maintained at pH = 6 for further extraction studies.

The slight effect of the pH value on phenols extraction indicates that, in the range of pH evaluated, the adsorption of phenols is not much influenced by the ionic state of the analytes or the net charge of the MOF surface. It suggests that, in spite of electrostatic interactions, the improvement on the extraction capacity for phenols of the MOF-MMDs is mostly due to the existence of π - π interactions between the aromatic rings of the phenols and the aromatic rings of the terephthalic acid linkers in the UiO framework [31,43]. However, contributions from other kind of interactions, like hydrogen bonding between the amino groups and the functional groups of some of the phenols and between the hydroxyl groups of the phenols and the Zr-O sites of the MOFs, cannot be neglected.

Table 1
Analytical features for the automated SPE of substituted phenols using the MOF-MMD based on NP-UiO-66-NH₂ crystals.

Analyte	Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Determination Coefficient (r^2)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Precision (%) ^a				PF ^d
				Intra-day		Inter-day 50 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Batch-to-batch reproducibility ^c 50 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
				100 ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^b	10 ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
4-NP	0.5–500	0.990	0.2	4.9	5.3	5.7	5.9	20
2-CP	0.5–200	0.999	0.1	4.6	4.9	5.3	5.7	13
2,4-DNP	0.5–200	0.996	0.2	4.3	4.7	5.4	6.3	12
2-NP	0.5–100	0.998	0.1	3.9	4.1	4.7	6.4	18
2,4-DMP	0.5–200	0.996	0.2	4.5	4.9	5.3	5.2	16
4-C-3-MP	0.5–200	0.996	0.2	4.7	5.2	5.6	5.4	14
2,4-DCP	0.5–200	0.998	0.2	5.1	5.3	5.5	5.9	10

^a Relative standard deviation (n = 6).

^b Spiking level.

^c Batch-to-batch reproducibility was calculated by analysing water samples spiked at 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ using three different MOF-MMDs prepared under the same conditions.

^d Preconcentration factor.

Table 2
Analysis of phenols from groundwater samples using automated SPE followed by HPLC analysis using the MOF-MMD based on NP-UiO-66-NH₂ crystals.

Compound	Sample 1			Sample 2			Sample 3		
	Measured ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Found ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%)	Measured ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%)	Measured ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Found ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recovery (%)
4-NP	1.5	6.3	96	ND	4.7	94	ND	4.8	96
2-CP	1.2	5.8	92	1.8	6.4	92	ND	4.9	98
2,4-DNP	ND	4.8	96	ND	4.6	92	ND	4.7	94
2-NP	ND	4.9	98	ND	4.7	94	ND	4.6	92
2,4-DMP	1.4	6.1	94	0.6	5.4	96	ND	4.9	98
4-C-3-MP	1.5	6.1	94	ND	4.7	94	ND	4.5	90
2,4-DCP	0.9	5.5	92	2.1	6.8	94	ND	4.6	92

^a Spiking level, 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ of each analyte.

3.5. Analytical features

The analytical features for the developed SIA method for the extraction of phenols using NP-UiO-66-NH₂-MMDs, followed by analyte quantification by HPLC, are summarized in Table 1. The linear dynamic range comprising all analytes was from 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ to 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, with an acceptable linearity according to the obtained determination coefficients r^2 ranging from 0.990 to 0.999. The LOD values were calculated at a signal-to-noise (S/N) ratio of 3 and ranged from 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ to 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$.

The relative standard deviations (RSD, n = 6) for different injections using identical experimental conditions and the same MOF-MMD were examined at two different concentration levels (10 and 100 $\mu\text{g L}^{-1}$), obtaining RSD ranging from 3.9% to 5.7% in all instances. The inter-day RSD was calculated from extractions performed at 6 different days using MOF-MMDs from the same batch. In this case, inter-day RSDs ranged from 4.7% to 5.7%. MOF-MMD batch-to-batch reproducibility was established as the RSD calculated from extractions performed using three different PVDF-MOF batches. In this case, the obtained batch-to-batch reproducibilities ranged from 5.2% to 6.4%. The preconcentration factor was defined as the ratio of the peak area of the measured analytes after extraction using the MOF-MMD, to the initial concentration of the analytes in the aqueous sample solution. The obtained preconcentration factors ranged from 12 to 20, under the selected extraction conditions and using a sample volume of 2 mL. The MOF-MMD could be reused at least 40 times without loss of extraction capacity. The extraction throughput under the selected experimental conditions and using a sample volume of 1.5 mL was 16 h⁻¹.

3.6. Sample analysis

In order to study the applicability of the developed MOF-MMDs for the SPE of substituted phenols, three different potentially polluted groundwater samples were analyzed. Groundwater samples came from water reservoirs located near different solid waste treatment plants. Analyte quantification was performed using the standard addition method. Samples were spiked with the analytes at three different concentration levels (1, 2 and 5 $\mu\text{g L}^{-1}$). Recovery studies were performed by spiking the samples with a concentration of 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ of each analyte. Analyte recoveries were calculated as the ratio of the concentration of the analyte measured in the spiked samples and in pure water spiked at the same concentration level. The obtained results are shown in Table 2. After spiking, the obtained recoveries ranged from 90% to 98%, for all the samples analyzed. These results confirm the suitability of the MOF-MMDs for real sample analysis.

Fig. 7 shows an example of HPLC chromatogram of the selected phenols. The direct injection of a standard containing 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ of each analyte plus 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ of a molecule with a larger molecular size (thionin dye was used as example) showed how just thionin and 2-CP can be directly detected at this concentration level. Using the bare PVDF disk, a certain preconcentration degree was attained when analyzing the groundwater sample 3, increasing both the peak intensities of the larger and smaller molecules. In this case, all compounds spiked into the sample were detected except the 2-NP and the 2,4-DMP. Using the MOF-MMD containing NP-UiO-66-NH₂ crystals for SPE, all seven analytes are clearly detected. However, the larger molecule thionin was retained in the MOF-MMD, not being desorbed during the desorption step under

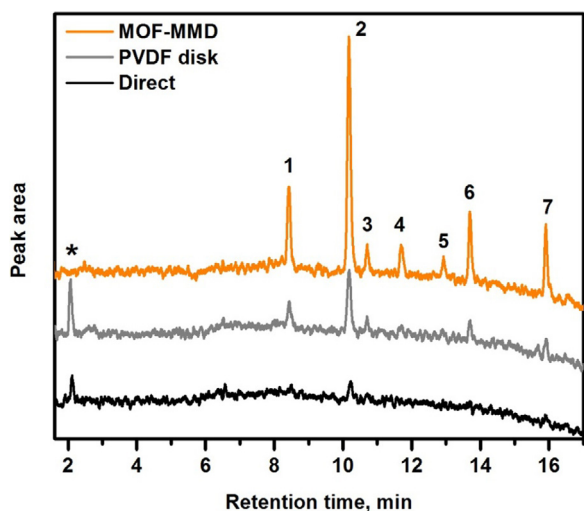


Fig. 7. HPLC chromatograms of the direct injection of a standard spiked with the analytes and thionin (50-fold), a spiked sample ($5 \mu\text{g L}^{-1}$) with the identical analyte and thionin concentration after automated SPE using a bare PVDF disk, and a MOF-MMD containing NP-UiO-66-NH₂ crystals. Peaks: Thionin (*), 4-NP (1), 2-CP (2), 2,4-DNP (3), 2-NP (4), 2,4-DMP (5), 4-C-3-MP (6), 2,4-DCP (7).

the selected conditions. This result confirms the size exclusion capacity of MOF-MMDs. Note that part of the thionin was transferred in the desorption step using the bare PVDF disk. UiO-66 MOFs were explored previously for the extraction of phenols by fabricating a UiO-66 coated fiber [44]. By using GC with flame ionization detection, a mixture of 6 phenols were determined in river water samples at the $\mu\text{g L}^{-1}$ level. The obtained limits of detection ranged from 0.11 to $1.23 \mu\text{g L}^{-1}$. The proposed method using MOF-MMDs for the SPE of phenols have a comparable performance with the already reported method, with the advantage of the automation of the SPE process. Furthermore, the size exclusion capacity of the developed SPE support provides additional advantages for chemical analysis, such as: increased selectivity for small molecule analysis, simplification of the sample matrix prior to the injection into chromatographic instrumentation, and improved selectivity for chemical analysis using non-chromatographic techniques. The main drawbacks on the use of MOF-MMDs as sorbents for SPE are the limited availability of commercially available MOFs, and the generally limited stability of MOFs in acidic medium. However, many MOFs can be synthesized easily from cheap commercially available precursors, and are stable to the experimental conditions used in many typical SPE applications.

The former advantages, together with their simple and versatile preparation and facile automation, give MOF-MMDs a plethora of possibilities for analytical sample preparation.

4. Conclusions

In this study, the use of metal-organic framework mixed-matrix disks (MOF-MMD) as sorbents for SPE has been explored for the first time. Different MOFs from the UiO family, with a different size and/or organic linker, were embedded in PVDF matrices, shaping small disks for SPE. MOF-MMDs showed excellent flow-through features, enabling the automation of the SPE process using a low-pressure SIA analyzer. The developed MOF-MMDs showed high performance for the automated SPE of seven different substituted phenols and the possibility of size exclusion of larger molecules present in the samples, which is also a characteristic of potential interest in other fields of chemical analysis. A gradual increase in the extraction performance for phenols was obtained while decreasing the crystal size of the prepared UiO-66 MOFs. In addition, the incor-

poration of amino groups in the organic linker of the MOF favored the further improvement of the extraction process. Multiple possibilities for extraction are opened by embedding MOFs in polymer matrices, due to the plethora of available MOFs containing different metals and organic linkers, as well as to their size and shape tunability. Future research using MOF-MMDs can be directed to the study of the incorporation of other MOFs, the preparation of MOF-MMDs with different morphologies, or the use of MOF-MMDs as precursors for the in situ conversion of the MOFs to other functional materials, such as metal oxides or layered double hydroxides.

Acknowledgments

The Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) and the European Funds for Regional Development (FEDER) are gratefully acknowledged for financial support through Project CTQ2013-47461-R. F.M. acknowledges the support of the Government of the Balearic Islands and the European Social Fund for a postdoctoral fellowship and the Acció Especial number AAEE/35. M.G. acknowledges the support of the Ministry of Science of Iran for his financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2017.01.069>.

References

- [1] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature* 423 (2003) 705–714.
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.I. Noro, Functional porous coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2334–2375.
- [3] G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191–214.
- [4] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science* 341 (2013) 123044.
- [5] A.R. Millward, O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17998–17999.
- [6] J.R. Li, J. Sculley, H.C. Zhou, Metal-organic frameworks for separations, *Chem. Rev.* 112 (2011) 869–932.
- [7] A. Corma, H. García, F.X. Llabres i Xamena, Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4606–4655.
- [8] Z.Y. Gu, C.X. Yang, N.A. Chang, X.P. Yan, Metal-organic frameworks for analytical chemistry: from sample collection to chromatographic separation, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 734–745.
- [9] Y. Yu, Y. Ren, W. Shen, H. Deng, Z. Gao, Applications of metal-organic frameworks as stationary phases in chromatography, *Trends Anal. Chem.* 50 (2013) 33–41.
- [10] P. Kumar, A. Deep, K.H. Kim, Applications of metal-organic frameworks as stationary phases in chromatography, *Trends Anal. Chem.* 73 (2015) 39–53.
- [11] P. Rocío-Bautista, I. Pacheco-Fernández, J. Pasán, V. Pino, Are metal-organic frameworks able to provide a new generation of solid-phase microextraction coatings? A review, *Anal. Chim. Acta* 939 (2016) 26–41.
- [12] Z.Y. Gu, G. Wang, X.P. Yan, 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 (2010) 1365–1370.
- [13] Y. Hu, H. Lian, L. Zhou, G. Li, In situ solvothermal growth of metal-organic framework-5 supported on porous copper foam for noninvasive sampling of plant volatile sulfides, *Anal. Chem.* 87 (2014) 406–412.
- [14] L. Xie, S. Liu, Z. Han, R. Jiang, H. Liu, F. Zhu, F. Zeng, C. Su, G. Ouyang, Preparation and characterization of metal-organic framework MIL-101 (Cr)-coated solid-phase microextraction fiber, *Anal. Chim. Acta* 853 (2015) 303–310.
- [15] F. Maya, C.P. Cabello, S. Clavijo, J.M. Estela, V. Cerdà, G.T. Palomino, Zeolitic imidazolate framework dispersions for the fast and highly efficient extraction of organic micropollutants, *RSC Adv.* 5 (2015) 28203–28210.
- [16] B. Chen, C. Liang, J. Yang, D.S. Contreras, Y.L. Clancy, E.B. Lobkovsky, O.M. Yaghi, S. Dai, A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 1390–1393.

- [17] X. Kuang, Y. Ma, H. Su, J. Zhang, Y.B. Dong, B. Tang, High-performance liquid chromatographic enantioseparation of racemic drugs based on homochiral metal–organic framework, *Anal. Chem.* 86 (2014) 1277–1281.
- [18] C.X. Yang, X.P. Yan, Metal–organic framework MIL-101 (Cr) for high-performance liquid chromatographic separation of substituted aromatics, *Anal. Chem.* 83 (2011) 7144–7150.
- [19] C.X. Yang, H.B. Ren, X.P. Yan, Fluorescent metal–organic framework MIL-53 (Al) for highly selective and sensitive detection of Fe³⁺ in aqueous solution, *Anal. Chem.* 85 (2013) 7441–7446.
- [20] Y. Dong, J. Cai, Q. Fang, X. You, Y. Chi, Dual-emission of lanthanide metal–organic frameworks encapsulating carbon-based dots for ratiometric detection of water in organic solvents, *Anal. Chem.* 88 (2016) 1748–1752.
- [21] L. Hao, C. Wang, Q. Wu, Z. Li, X. Zang, Z. Wang, Metal–organic framework derived magnetic nanoporous carbon: novel adsorbent for magnetic solid-phase extraction, *Anal. Chem.* 86 (2014) 12199–12205.
- [22] M. Ghani, R.M. Frizzarin, F. Maya, V. Cerdà, In-syringe extraction using dissolvable layered double hydroxide–polymer sponges templated from hierarchically porous coordination polymers, *J. Chromatogr. A* 1453 (2016) 1–9.
- [23] R. Ameloot, A. Liekens, L. Alaerts, M. Maes, A. Galarneau, B. Coq, G. Desmet, B.F. Sels, J.F. Denayer, D.E. De Vos, Silica–MOF composites as a stationary phase in liquid chromatography, *Eur. J. Inorg. Chem.* 24 (2010) 3735–3738.
- [24] S. Sorribas, B. Zornoza, C. Téllez, J. Coronas, Ordered mesoporous silica–(ZIF-8) core–shell spheres, *Chem. Commun.* 48 (2012) 9388–9390.
- [25] F. Maya, C.P. Cabello, S. Clavijo, J.M. Estela, V. Cerdà, G.T. Palomino, Automated growth of metal–organic framework coatings on flow-through functional supports, *Chem. Commun.* 51 (2015) 8169–8172.
- [26] S. Sorribas, B. Zornoza, P. Serra-Crespo, J. Gascon, F. Kapteijn, C. Téllez, J. Coronas, Synthesis and gas adsorption properties of mesoporous silica–NH₂–MIL-53(Al) core–shell spheres, *Microporous Mesoporous Mater.* 225 (2016) 116–121.
- [27] Y.Y. Fu, C.X. Yang, X.P. Yan, Incorporation of metal–organic framework UiO-66 into porous polymer monoliths to enhance the liquid chromatographic separation of small molecules, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7162–7164.
- [28] A. Saeed, F. Maya, D.J. Xiao, M. Najam-ul-Haq, F. Svec, D.K. Britt, Growth of a highly porous coordination polymer on a macroporous polymer monolith support for enhanced immobilized metal ion affinity chromatographic enrichment of phosphopeptides, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 5790–5797.
- [29] A. Lamprou, H. Wang, A. Saeed, F. Svec, D.K. Britt, F. Maya, Preparation of highly porous coordination polymer coatings on macroporous polymer monoliths for enhanced enrichment of phosphopeptides, *J. Vis. Exp.* 101 (2015), e52926–e52926.
- [30] L. Wen, A. Gao, Y. Cao, F. Svec, T. Tan, Y. Lv, Layer-by-layer assembly of metal–organic frameworks in macroporous polymer monolith and their use for enzyme immobilization, *Macromol. Rapid Commun.* 37 (2016) 551–557.
- [31] Y. Lv, X. Tan, F. Svec, Preparation and applications of monolithic structures containing metal–organic frameworks, *J. Sep. Sci.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1002/jssc.201600423>.
- [32] F. Maya, C.P. Cabello, J.M. Estela, V. Cerdà, G.T. Palomino, Automatic in-syringe dispersive microsolid phase extraction using magnetic metal–organic frameworks, *Anal. Chem.* 87 (2015) 7545–7549.
- [33] S.H. Huo, X.P. Yan, Facile magnetization of metal–organic framework MIL-101 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples, *Analyst* 137 (2012) 3445–3451.
- [34] P. Rocio-Bautista, V. Pino, J.H. Ayala, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, A.M. Afonso, A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal–organic framework HKUST-1 and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea infusions, *J. Chromatogr. A* 1436 (2016) 42–50.
- [35] S.R. Venna, M.A. Carreon, Highly permeable zeolite imidazolate framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2009) 76–78.
- [36] T.H. Bae, J.S. Lee, W. Qiu, W.J. Koros, C.W. Jones, S. Nair, A high-performance gas-separation membrane containing submicrometer-sized metal–organic framework crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 9863–9866.
- [37] T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F.X.L. Xamena, J. Gascon, *Nat. Mater.* 14 (2015) 48–55.
- [38] N.C. Su, D.T. Sun, C.M. Beavers, D.K. Britt, W.L. Queen, J.J. Urban, Enhanced permeation arising from dual transport pathways in hybrid polymer–MOF membranes, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 922–931.
- [39] M.S. Denny, S.M. Cohen, In situ modification of metal–organic frameworks in mixed-matrix membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 9029–9032.
- [40] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13850–13851.
- [41] M. Kandiah, M.H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E.A. Quadrelli, F. Bonino, K.P. Lillerud, Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6632–6640.
- [42] S. Lin, N. Gan, Y. Cao, Y. Chen, Q. Jiang, Selective dispersive solid phase extraction–chromatography tandem mass spectrometry based on aptamer-functionalized UiO-66-NH₂ for determination of polychlorinated biphenyls, *J. Chromatogr. A* 1446 (2016) 34–40.
- [43] J. Gao, C. Huang, Y. Lin, P. Tong, L. Zhang, In situ solvothermal synthesis of metal–organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Chromatogr. A* 1436 (2016) 1–8.
- [44] H.B. Shang, C.X. Yang, X.P. Yan, Metal–organic framework UiO-66 coated stainless steel fiber for solid-phase microextraction of phenols in water samples, *J. Chromatogr. A* 1357 (2014) 165–171.
- [45] W. Zhang, Z. Yan, J. Gao, P. Tong, W. Liu, L. Zhang, Metal–organic framework UiO-66 modified magnetite@silica core–shell magnetic microspheres for magnetic solid-phase extraction of domoic acid from shellfish samples, *J. Chromatogr. A* 1400 (2015) 10–18.
- [46] C.L. Lin, S. Lirio, Y.T. Chen, C.H. Lin, H.Y. Huang, A novel hybrid metal–organic framework–polymeric monolith for solid-phase microextraction, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 3317–3321.
- [47] J. Ruzicka, G.D. Marshall, Sequential injection: a new concept for chemical sensors: process analysis and laboratory assays, *Anal. Chim. Acta* 237 (1990) 329–343.
- [48] C.E. Lenehan, N.W. Barnett, S.W. Lewis, Sequential injection analysis, *Analyst* 127 (2002) 997–1020.
- [49] C. Pons, R. Forteza, V. Cerdà, The use of anion-exchange disks in an optrode coupled to a multi-syringe flow-injection system for the determination and speciation analysis of iron in natural water samples, *Talanta* 66 (2005) 210–217.
- [50] F. Maya, J.M. Estela, V. Cerdà, Interfacing on-line solid phase extraction with monolithic column multisyringe chromatography and chemiluminescence detection: an effective tool for fast, sensitive and selective determination of thiazide diuretics, *Talanta* 80 (2010) 1333–1340.
- [51] F. Maya, J.M. Estela, V. Cerdà, Completely automated system for determining halogenated organic compounds by multisyringe flow injection analysis, *Anal. Chem.* 80 (2008) 5799–5805.
- [52] S.J. Garibay, S.M. Cohen, Isoreticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7700–7702.
- [53] Y. Li, Y. Liu, W. Gao, L. Zhang, W. Liu, J. Lu, Z. Wang, Y.J. Deng, Microwave-assisted synthesis of UiO-66 and its adsorption performance towards dyes, *CrystEngComm* 16 (2014) 7037–7042.
- [54] X. Zhu, J. Gu, Y. Wang, B. Li, Y. Li, W. Zhao, J. Shi, Inherent anchorages in UiO-66 nanoparticles for efficient capture of alendronate and its mediated release, *Chem. Commun.* 50 (2014) 8779–8782.
- [55] http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Empore/extraction/products/disks. Last accessed, June 2016.
- [56] Q. Zhao, W. Yuan, J. Liang, J. Li, Synthesis and hydrogen storage studies of metal–organic framework UiO-66, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 13104–13109.