



Facultat de Ciències

**Universitat de les
Illes Balears**

Memòria del Treball de Fi de Grau

Preparació de nous materials híbrids basats en la conversió de nanopartícules d'òxids metàl·lics

Maria del Mar Darder Amengual

Grau de Química

Any acadèmic 2015-16

DNI de l'alumne: 43460345 M

Treball tutelat per Fernando Maya Alejandro
Departament de Química Analítica

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

Paraules clau del treball:

Polímers porosos; xarxes metal·loorgàniques; nanopartícules d'òxids metàl·lics; extracció en fase sòlida.

ÍNDIX

1 INTRODUCCIÓ	1
1.1 CONSIDERACIONS GENERALS DELS POLÍMERS D'ESTRUCTURA MONOLÍTICA I LA SEVA SÍNTESI EN FORMA DE COLUMNES	1
1.2 XARXES METAL·LOORGÀNIQUES: CONSIDERACIONS GENERALS	3
1.3 DETALLS ESTRUCTURALS DE LES XARXES METAL·LOORGÀNIQUES DEL TIPUS ZIF-8	4
1.4. CONSIDERACIONS GENERALS PER A LA SÍNTESI DE XARXES METAL·LOORGÀNIQUES.....	6
1.5.1. ANTECEDENTS	7
1.5.2. OBJECTIUS.....	8
2. TÈCNiques INSTRUMENTALS	8
2.1. DIFRACCIÓ DE RAIGS X	8
2.2. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA	9
2.3 ADSORCIÓ FÍSICA DE GASOS	9
2.4. ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRIC	11
2.5 EXTRACCIÓ EN FASE SOLIDA I HPLC	11
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ	12
3.1. PREPARACIÓ DE LES MOSTRES	12
3.1.1. SÍNTESI DE MONÒLITS QUE CONTENEN NANOPARTÍCULES DE ZnO	12
3.1.2. CONVERSIÓ DEL ZnO A ZIF-8.....	13
3.2. ESTUDI D'ESTABILITAT	14
3.3. CARACTERITZACIÓ CRISTAL·LOGRÀFICA	15
3.4. CARACTERITZACIÓ MORFOLÒGICA	16
3.5. CARACTERITZACIÓ TEXTURAL.....	19
3.6. IMPLEMENTACIÓ DEL PROCEDIMENT PER A PREPARAR COLUMNES	20
3.7. APLICACIÓ PER A L'EXTRACCIÓ DE CONTAMINANTS.....	21
4. CONCLUSIONS.....	23
5. BIBLIOGRAFÍA	24

1 INTRODUCCIÓ

1.1 CONSIDERACIONS GENERALS DELS POLÍMERS D'ESTRUCTURA MONOLÍTICA I LA SEVA SÍNTESI EN FORMA DE COLUMNES

Els polímers porosos d'estructura monolítica són materials polimèrics integrats per una sola peça, que en els darrers vint anys han trobat aplicació com a fases estacionària en tècniques de separació química. El seu ús es presentà com a alternativa a les columnes empaquetades de cromatografia líquida ja que, a diferència d'aquest tipus de columnes, els monòlits permetien treballar a alts fluxos sense l'inconvenient de sofrir una elevada sobrepressió.¹

Entre els monòlits porosos se'n poden trobar dos grans grups, els monòlits de sílice i els polimèrics.

Per una banda, els monòlits de sílice, són més adequats per a la separació de molècules petites, ja que tenen una estructura mesoporosa continua de gran àrea superficial.

Per l'altra, els monòlits polimèrics donen lloc a columnes formades per agregats de microglòbuls no porosos, la forma en que s'agreguen permet la formació de llargs canals interconnectats. El resultat és una estructura d'escassa àrea superficial amb llargues cavitats, essent aquesta més adequada per a la separació de molècules de gran mida molecular.²

L'avantatge dels monòlits polimèrics sobre els monòlits de sílice és la seva estabilitat front als canvis de pH i la simplicitat de síntesi, solventable en una sola etapa.³

L'interès ara es troba en aconseguir canviar la seva estructura macroporosa globular per una de major àrea superficial, per a així poder competir directament amb les columnes de sílice quan a la separació de molècules petites.

La síntesi dels monòlits polimèrics s'ha dut a terme a partir de diversos mètodes i precursors on la síntesi radicalària és la més emprada.

La preparació del polímer en forma de columna és senzilla ja que la polimerització pot tenir lloc directament dins d'aquesta.

La síntesi consisteix en una sèrie de reaccions radicalàries de copolimerització entre precursors orgànics (monòmer funcional i un agent reticulant) (*figura 1*) realitzades en presència d'una mescla de dissolvents inerts denominats porògens. Els porògens actuaran com a motlle per a definir els porus de l'estructura monolítica. La reacció de copolimerització pot ser activada bé tèrmica o fotoquímicament⁴.

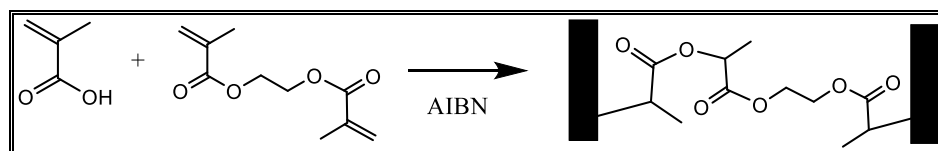


Figura 1. Esquema de la reacció de polimerització entre l'àcid metacrílic (MAA) i el dimetacrilat d'1-2-etadienol (EDMA) iniciada per l'AIBN (azobisbutironitril)

La morfologia del monolit depèn de varis factors, els precursors escollits són dels més determinants, encara que també són importants la quantitat d'iniciador, la temperatura de polimerització i la relació entre monòmers, agent reticulant i porògen (*figura 2*).⁵

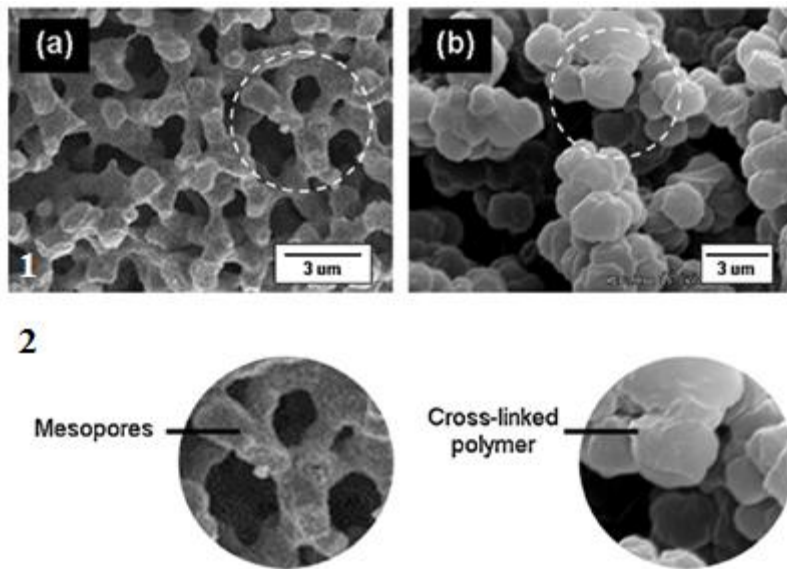


Figura 2. Imatges SEM 1) Estructura porosa d'un típic monòlit de sílice on s'hi observa una gran porositat 2) Estructura globular d'un típic monòlit polimèric. Reprinted with permission from [19]. Copyright (2009) American Chemical Society Reprinted with permission from [3]. Copyright (2013) Elsevier.³

A l'hora d'escollir un monòmer s'ha de tenir en compte que la seva polaritat determinarà la polaritat final de la columna. Per aconseguir un mecanisme de fases inverses cal que els monòmers siguin hidrofòbics, i per a una fase normal cal que siguin hidrofílics.²

Per a l'elecció de l'agent reticulant no només s'ha d'atendre també a la polaritat sinó també a la compatibilitat amb el monòmer i el porògen emprat.

Tant els monòmers com els agents reticulants solen ser composts vinílics o metacrilats, alguns exemples es troben en la figura 3.

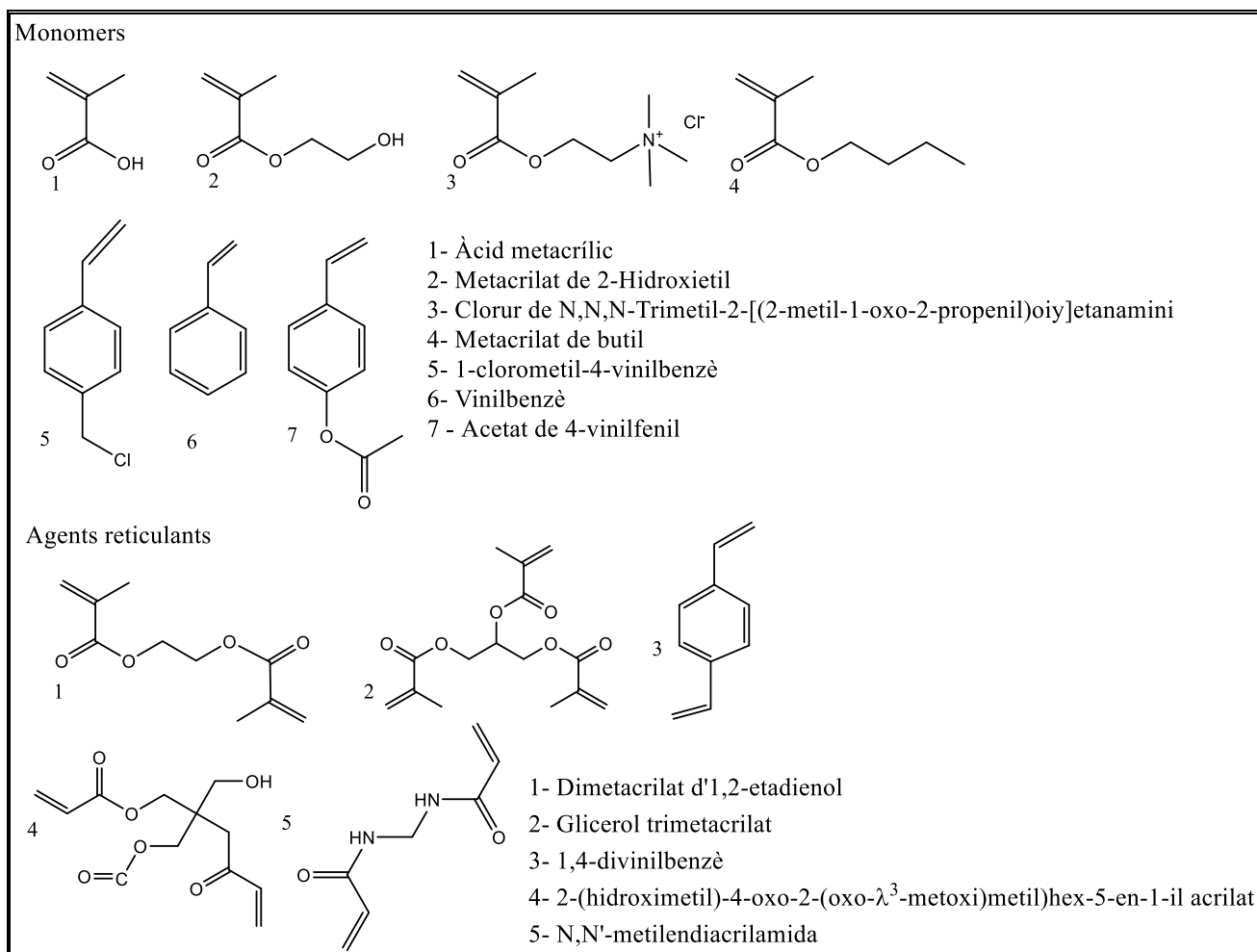


Figura 3. Diferents monòmers i agents reticulants emprats en la síntesi de columnes monolítiques.

1.2 XARXES METAL·LOORGÀNIQUES: CONSIDERACIONS GENERALS

Les xarxes metal·loorgàniques, més conegudes com a MOFs (*Metal Organic Frameworks*) són un tipus de xarxes cristal·lines híbrides compostes per cations metàl·lics i lligands orgànics, units entre si per enllaços de coordinació.⁶

D'aquesta combinació s'obtenen estructures robustes, cristal·lines, molt poroses i de grans àrees superficials que a la vegada, són estables tèrmicament i químicament.⁷

La porositat d'aquestes pot ser major al 50% del volum total del cristall i l'àrea superficial d'aquets pot variar en un rang dels 1.000 a 10.000 m²/g. Quan a varietat, els MOFs poden arribar a tenir porositats i àrees superficials molt variables.⁷

Estructuralment, els MOFs estan composts per dos tipus d'unitats estructurals que combinades generen l'estructura de la xarxa metal·loorgànica. La primera, correspon als lligands orgànics, la segona, que és la part metàl·lica, pot correspondre a un àtom metàl·lic,

a un clúster poliatòmic amb més de dos àtoms metàl·lics d'extensió finita o bé a una unitat infinita d'àtoms.

La diferent combinació d'aquestes dues unitats de construcció secundàries (metall o clúster i lligand orgànic) pot donar lloc a un gran nombre d'estructures amb propietats molt variables; la combinació de les propietats físiques i químiques dels components orgànics i inorgànics que integren el MOF, junt al gran nombre de metalls (metalls de transició, alcalins, alcalinoterris, lantànids o metalls del bloc p) i composts orgànics que es poden emprar, permeten aquesta flexibilitat en les propietats.⁸

En general, les estructures que comprenen els MOFs son cristal·lines, de baixa densitat, alta porositat i alta superfície específica, la qual cosa pot conduir a que l'estructura interna d'aquets es modifiqui químicament. Aquestes propietats els fan atractius per a un gran ventall d'aplicacions,⁹ tant a petita escala com a gran escala, com per exemple: Emmagatzematge de gasos o electricitat,¹⁰ separació de gasos,⁶ catàlisi,¹¹ bescanvi iònic,¹² distribució de fàrmacs,¹³ i fases estacionàries de separació.¹⁴

No obstant això, per a la seva possible aplicació en forma de columna, sigui com a fase estacionària per a cromatografia líquida, o com a sorbent per a extracció en fase sòlida, s'ha observat com no se'n poden obtenir grans beneficis de les propietats anteriorment esmentades. Ja que al empaquetar els MOFs directament en una columna les petites partícules de mides i formes irregulars, produeixen empaquetaments molt pobres amb una conseqüent baixa eficiència d'extracció o separació, així com altes sobrepressions i pics asimètrics.¹⁵

1.3 DETALLS ESTRUCTURALS DE LES XARXES METAL·LOORGÀNIQUES DEL TIPUS ZIF-8

El ZIF-8 és un MOF que forma part de la família dels ZIFs (*Zeolitic imidazolate frameworks*). Els ZIFs estan constituïts per imidazol o derivats d'aquest com a component orgànic, sent els metalls com Zn, Co o Cu els que componen la subunitat inorgànica.¹⁶

Els ZIFs son isoestructurals amb les zeolites perquè l'imidazol desprotonat pot formar ponts entre dos metalls amb un angle aproximat de 145° ,¹⁷ similar a l'angle mitjà que s'observa en les unitats estructurals O-Si-O de les zeolites (139.5° - 180°),¹⁸ així, amb les unitats bàsiques de construcció de geometria semblant, és possible arribar a estructures pràcticament anàlogues. (figura 4)

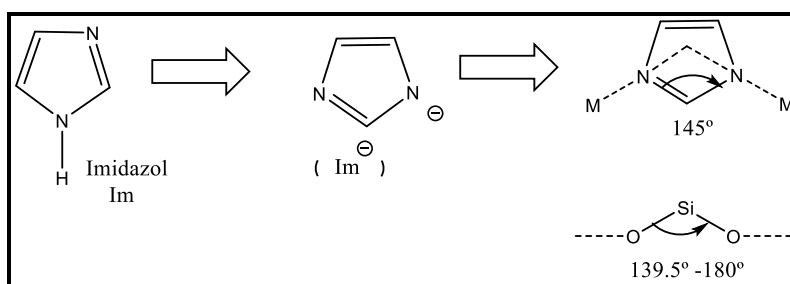


Figura 4. Comparació dels angles dels ponts presents a les unitats SiO_2 i de $\text{M}(\text{Im})_2$ ^{17,18}

En el cas del ZIF-8, la xarxa està integrada per Zn(II) i metilimidazol (Hmim), essent la seva estructura bàsica $Zn(Hmim)_2$. La zeolita a la que imita és la Sodalita (SOD) encara que amb una mida de por aproximadament dues vegades major a la de la Zeolita. El ZIF-8, per analogia amb la Sodalita pertany al grup espacial cúbic (1-43m).¹⁶

L'element estructural del ZIF-8 es pot inserir en un cub imaginari constituït per 24 tetraedres de Zinc ($Zn(mim)_2$) units per a formar anells de 4 i 6 àtoms de Zinc, de tal manera que els anells de 4 es trobarien en les cares del cub i els de 6, dirigits cap a les cares de l'octaedre. La longitud de la cel·la és de 16.32 Å,¹⁶ i l'obertura que proporcionen els anells de 6 membres té un diàmetre de 3.4 Å.¹⁶ (figures 5 i 6).

Si per repetició s'estén aquesta cel·la a les tres dimensions de l'espai, entre cada 8 unitats es formen uns canals o túnels amb un diàmetre de 11.6 Å.¹⁶

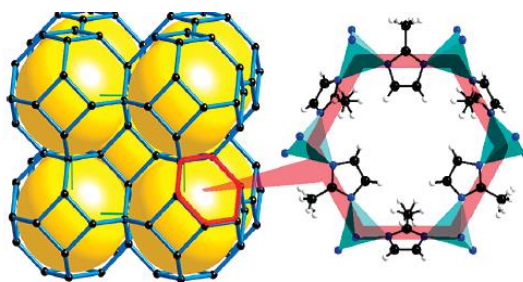


Figura 5. Estructura de la sodalita amb una ampliació de l'anell de sis membres que permet la entrada de molècules externes. Reprinted with permission from [19]. Copyright (2009) American Chemical Society.¹⁹

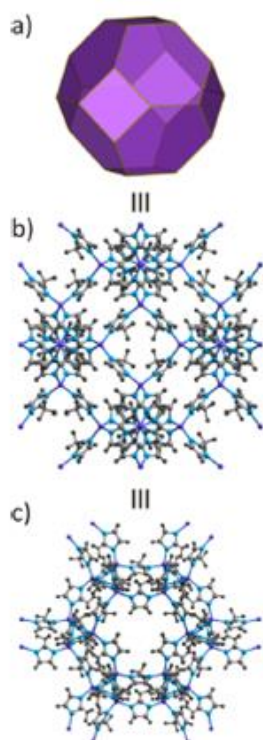


Figura 6. Diferents models per a la representació de l'estructura de sodalita : a) Representació 3D de l'estructura bàsica b) Model de varilles i bolles amb vista a través de l'eix cristal·logràfic c) Model de varilles i bolles vist des de la direcció [1,1,1]. Adapted with permission from [20]. Copyright (2012) American Chemical Society²⁰

1.4. CONSIDERACIONS GENERALS PER A LA SÍNTESI DE XARXES METAL·LOORGÀNIQUES

A l'hora de sintetitzar els MOF és important establir unes condicions que permetin la formació d'estructures inorgàniques ben definides, evitant la descomposició dels lligands orgànics.

Per a la seva obtenció es pot recórrer a la síntesi convencional, la qual inclou la síntesi baix condicions solvotermals o les síntesis no-solvotermals, on destaca la síntesi per evaporació de dissolvent. També es coneixen estratègies no convencionals com la síntesi assistida per microones, la síntesi electroquímica, mecanoquímica o sonoquímica.²¹

La majoria de síntesis es duen a terme en dissolució, els reactius de partida són les sals dels metalls o òxids de metalls i els lligands orgànics que s'introdueixen al dissolvent o bé a l'inrevés. El tipus de dissolvent depèn de molts de factors com l'estratègia de síntesi, la reactivitat, la solubilitat, entre d'altres.⁹ Els més emprats són els dissolvents orgànics volàtils com l'acetonitril, acetona, etanol, metanol, dimetilformamida o dietilformamida.

La síntesi solvotermal inclou aquelles reaccions que es duen a terme en recipients tancats, a pressió autògena i a temperatures per damunt del punt d'ebullició del dissolvent.²²

En canvi, les síntesis baix condicions no-solvotermals es duen a terme a pressió atmosfèrica i a temperatura ambient o superior. Per a aconseguir les temperatures desitjades en ambdós de síntesi, les reaccions transcorren dins un autoclau o per escalfament per convecció, per tant, el subministrament continu de calor implica grans demandes energètiques, que no són assumibles en síntesis a gran escala.²¹

Els mètodes no-convencionals sorgiren com a necessitat de trobar estratègies de síntesi més ràpides i menys costoses energèticament que les convencionals. Aquets mètodes, a part de ser més eficients, permeten obtenir partícules de morfologies i mides diferents, com per exemple a nanoescala.

Tots aquets tenen en comú l'ús d'energies alternatives a la tèrmica per a que es donin les reaccions desitjades (*figura 7*).

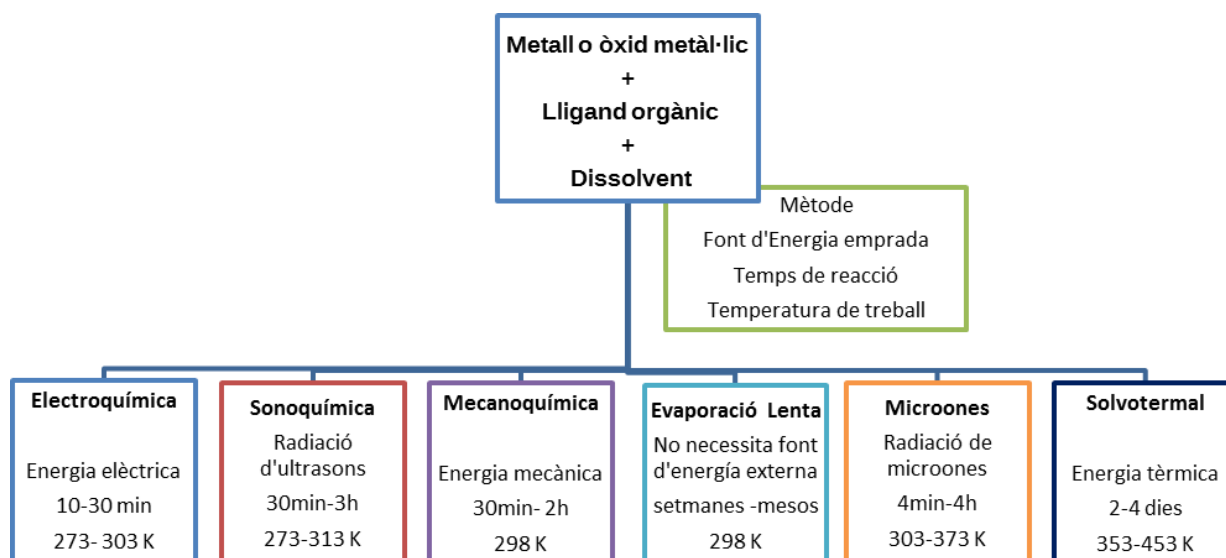


Figura 7. Diagrama resum de les condicions de treball dels mètodes de síntesi dels MOFs.⁹

1.5. ANTECEDENTS I OBJECTIUS DEL PRESENT TREBALL

1.5.1. ANTECEDENTS

Les xarxes metal·loorgàniques han demostrat ser uns bons candidats per al seu ús en tècniques de separació, permetent una bona eficiència en separació d'analits gràcies a la seva baixa densitat, alta porositat i alta superfície específica.⁷

No obstant, per a la seva possible aplicació com a fase estacionària per a cromatografia líquida o bé com a micro-columnes per a extracció en fase sòlida, s'ha observat com no se'n poden obtenir grans beneficis de les propietats anteriorment esmentades,²³ ja que al empaquetar els MOFs directament en una columna, partícules amb mides i formes irregulars queden distribuïdes heterogèniament i condueixen a baixes eficiències, altes sobrepressions o pics asimètrics. Per contra, els monòlits polimèrics no poden proporcionar altes eficiències en separacions al no tenir altes superfícies específiques ni gran porositat; però si proporcionen una estructura robusta amb grans canals que permetien treballar a alts fluxos sense l'inconvenient de sofrir altes sobrepressions.¹⁵

Tenint present les característiques que ofereixen aquests dos tipus de composts, l'interès es troba en el desenvolupament d'un material híbrid que combini els aspectes positius d'ambdós materials, els MOFs i el polímers orgànics macroporosos.

Els ZIFs posseeixen les propietats caracteritzants dels MOFs a part de ser química i tèrmicament estables, per això s'ha avaluat la possibilitat de combinar-lo amb els monòlits polimèrics per a la fabricació de columnes d'extracció.

Des de que es considerà la fabricació de columnes monolítiques amb un integrant metal·loorgànic s'han proposat varis mètodes de síntesi,^{21,24,25,26} com per exemple la introducció directa de ZIFs amb els precursors orgànics del monòlit.

La problemàtica en torn a aquesta metodologia és la baixa nucleació i la falta de control en la localització dels cristalls dels ZIFs. Aquesta darrera, suposa que tots aquells cristalls que no es trobin exposats a la superfície de les cavitats del monòlit no siguin accessibles per l'eluent, per tant aquells cristalls més interns acaben sent ineficaços i impliquen una despesa de reactius innecessària.²⁷

La solució més directa a aquest problema és la conversió directa de la xarxa metal·loorgànica sobre el monòlit polimèric posseïdor del metall precursor del ZIF a mida de nanoescala. Si el monòlit conté prèviament el precursor metàl·lic s'assegura que gran part el ZIF format per reacció de l'òxid de zinc present al polímer i el precursor derivat de l'imidazol, quedi retengut sobre l'estructura polimèrica.

Tal estratègia assegura que els cristalls es formin només sobre aquells metalls o òxids metàl·lics precursors continguts en el polímer que siguin accessibles per part dels dissolvents i els reactius implicats en la formació del ZIF, addicionalment, la superfície de nucleació i creixement cristal·lí es veu incrementada per la presència de l'òxid metàl·lic a nanoescala²⁷, més reactiu a causa de la seva elevada relació àrea-volum.

1.5.2. OBJECTIUS.

En el següent treball es proposa una estratègia per a la integració de la xarxa metal·loorgànica de ZIF-8 en un monòlit polimèric de l'àcid metacrílic i dimetacrilat d'etilenglicol (MAA-Co-EDMA) posseïdor de nanopartícules del precursor del ZIF, l'òxid de Zinc, per tal d'aconseguir una localització dels cristalls dins el polímer efectiva per a la seva futura aplicació en columnes d'extracció en fase sòlida.

Per seguir l'avanç de la síntesi a més es caracteritzaran a nivell de composició i estructura aquelles estructures intermitges i finals obtingudes durant el procés. La caracterització es realitzarà per tècniques de difracció de raigs X, anàlisis termogravimètriques, proves d'adsorció i desorció de nitrogen i microscòpia electrònica.

Els nous materials seran integrats en columnes per tal d'avaluar la seva capacitat d'extracció dels contaminants orgànics bisfenol A, 4-*tert*-octilfenol i 4-*n*-nonilfenol.

2. TÈCNiques INSTRUMENTALS

2.1. DIFRACCIÓ DE RAIGS X²⁸

Per a la caracterització dels diferents productes obtinguts es va recórrer a la difracció de raigs X, concretament a difracció de pols.

Aquesta tècnica aprofita el diferent poder de dispersió que tenen els diferents àtoms que componen el pols, ja que al trobar-se aquests formant xarxes infinites, existirà proporcionalitat

entre les longituds d'ona dels rajos difractats per àtoms que ocupin posicions equivalents en els diferents plans de la xarxa .

Aquesta proporcionalitat entre les longituds d'ona (λ) dels raigs difractats per àtoms que ocupen posicions equivalents però en els diferents plans de la xarxa, depèn de l'espaiat de la xarxa (d) i de l'angle d'incidència del raig(θ). Aquestes relacions venen establertes per la llei de Bragg : $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$ On k,h i l són els índex de Miller corresponents a cada sistema de plans.

Recopilant els angles (2θ) i les intensitats (i) dels diferents patrons de difracció, i coneixent la longitud d'ona d'incidència, es poden obtenir els espaiats interplanars i consegüentment, els índex de Miller, la dimensió de la cel·la unitat (a,b,c) i els angles que la comprenen (α,β,γ).

Posteriorment, la comparació dels resultats amb dades bibliogràfiques fa que sigui possible identificar l'estructura obtinguda.

El difractòmetre de pols emprat en l'obtenció dels patrons de difracció continguts en d'aquesta memòria és el que es disposa als Serveis Científicotècnics de la UIB, de marca SIEMENS i model D50000.

2.2. MICROSCOPIA ELECTRÒNICA

La caracterització morfològica així com l'anàlisi quantitatiu dels diferents composts sintetitzats es realitzà amb l'obtenció d'imatges i de microanàlisi per microscòpia electrònica.

La modalitat en que es treballà va ser la de microscòpia electrònica de rastreig (SEM), acoblant-ne l'ús del microanàlisi (EDS, *energy dispersive x-ray analysis*).

La microscòpia SEM permet obtenir imatges topogràfiques per la detecció de la radiació resultant de la interacció d'un feix d'electrons d' alt potencial d'acceleració amb la mostra. La radiació resultant d'aquesta interacció potser deguda a electrons secundaris, electrons retrodifosos i radiació X, entre d'altres. Mentre que els electrons secundaris i els electrodifosos donen la informació necessària per obtenir les imatges, la radiació de raigs-X , al dependre l'àtom que la emet, proporcionarà la composició elemental del segment estudiat i també una aproximació quantitativa.

El microscopi emprat es troba també als serveis científicotècnics de la UIB, del model HITACHI S-3400N, amb un sistema de microanàlisi EDS, Bruker AXS XFlash 4010.

2.3 ADSORCIÓ FÍSICA DE GASOS

Per a la caracterització textural dels diferents polímers sintetitzats es va emprar la tècnica d'adsorció física de gasos, fonamentant-se amb teoria de BET (Brunauer-Emmett-Teller).

La fisisorció o adsorció física de gasos és un procés pel qual espècies en fase gasosa son retingudes sobre la superfície d'un sòlid per interaccions febles, sense implicar variacions en els enllaços interns de l'adsorbat (gas retingut a la superfície).

El fenomen d'adsorció és un equilibri dinàmic, per tant, hi ha una adsorció i desorció contínua de les espècies gasoses en la superfície del sòlid. Una de les formes d'estudiar aquest fenomen és l'obtenció de la isoterma d'adsorció-desorció utilitzant gasos inerts i dèbilment polaritzables, com el nitrogen o l'argó.

La isoterma es pot obtenir per la mesura de la variació de l'adsorció amb la pressió a una temperatura determinada, expressant-ne gràficament els resultats com a volum adsorbit front a la pressió relativa (P/P_0).

El perfil de la isoterma depèn del sòlid adsorbent i pot adoptar diferents patrons, els científics Brunauer, Denning, Denning i Teller proposaren una classificació basada en cinc tipus isotermes, així, els sòlids que presenten isotermes d'adsorció d'un mateix tipus presenten característiques similars. Les cinc isotermes es troben incloses entre els sis patrons d'adsorció acceptats per la IUPAC baix el nom de BDDT (*figura 8*).²⁹

Més enllà de la seva classificació, l'àrea superficial del sòlid adsorbent pot ser determinada a partir de la isoterma d'adsorció –desorció per aproximacions recollides en models com els de BET, tot i que no és l'única aproximació,³⁰ aquesta és la més emprada.

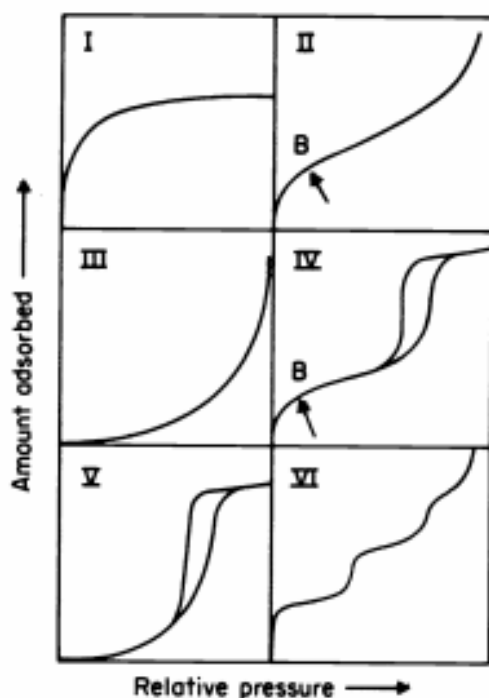


Figura 8. Isotermes de fisisorció acceptades per la IUPAC.³¹

El model de BET és una extensió del model de Langmuir per a l'adsorció de monocapa a les n-capes. El model parteix de dues hipòtesis, en la primera es suposa com a uniforme la superfície de l'adsorbent, en la segona, es suposa que les molècules s'adsorbeixen en capes successives, completes o no, mantenint un equilibri dinàmic.

En la *figura 8* es poden veure els sis tipus d'isotermes esmentades anteriorment. Resumidament, les isotermes de tipus 1 o de Langmuir es correspon al model d'adsorció de monocapa, és típica de sòlids microporosos (menys de 2 nm de diàmetre⁵) amb baixa superfície externa.

Les isoterms de tipus 2 i 3, es corresponen a l'adsorció en multicapa, típiques d'adsorbents no-porosos, en les de tipus 2 s'ha de formar una primera capa completa abans de formar multicapes, en canvi, a la de tipus 3, les multicapes no segueixen cap preferència, ja que les interaccions adsorbat-adsorbat són comparables a les interaccions adsorbat-adsorbent.

Les isoterms de tipus 4 i 5 es correspon a adsorbents d'estructura mesoporosa (entre 2 i 50 nm de diàmetre)⁵ o macroporosa (més de 50nm de diàmetre)⁵, els quals només accepten la formació d'un nombre finit de capes, son comparables a les de tipus 2 i 3, respectivament. Finalment, les isoterms de tipus 6 es corresponen a sòlids uniformes amb estructura no porosa, cada ressalt representa la formació d'una capa.

L'obtenció de les isoterms d'adsorció així com la determinació de la superfície específica dels polímers recollits en aquesta memòria es realitzaren al "Instituto Nacional del Carbón (CSIC, Oviedo) per el Dr. José B. Parra. L'instrument utilitzat va ser un analitzador d'àrea superficial i porositat per BET del model TriStar II 3020 de Micromeritics emprant nitrogen com a adsorbat a 77,3K.

2.4. ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRIC

Per a l'estudi de l'estabilitat tèrmica dels composts sintetitzats i per a quantificar el contingut d'òxid de zinc d'aquets es va recórrer a l'anàlisi termogravimètric en la modalitat de termogravimetria dinàmica.

Aquesta modalitat permet mesurar la variació de massa d'un sòlid en funció de la temperatura quan és sotmès a un cicle tèrmic a atmosfera controlada.

Per a l'avaluació de l'estabilitat dels composts preparats, les mostres es sotmeteren a una rampa de temperatura de 10°C/min baix una corrent d'aire (corrent oxidant), fins arribar a una temperatura de 600°C. Les lectures de pes començaven un cop la balança s'equilibrava a 40 °C.

L'aparell utilitzat va ser un equip simultani de termogravimetria i anàlisi tèrmica diferencial TA Instruments del model SDT 2960, emprant recipients ceràmics per a mostra i referència.

2.5 EXTRACCIÓ EN FASE SOLIDA I HPLC ³²

La cromatografia líquida d'alta eficàcia (*High performance liquid chromatography*, HPLC) és una tècnica de separació adaptable a una gran quantitat de mostres, permetent realitzar deteccions quantitatives i qualitatives de composts no volàtils i termolàbils.

En HPLC la mostra es dissol en un dissolvent determinat (fase mòbil) i es fa passar a través d'una fase estacionària continguda en una columna cromatogràfica. La fase estacionària pot estar constituïda per una gran varietat de materials, l'elecció d'aquest està subjecte a la les

característiques de la fase mòbil i dels analits, ja que la resolució de la separació és funció de les interaccions que s'estableixen entre la fase estacionària, els analits i la fase mòbil.

Segons el tipus d'interacció entre els analits i la fase estacionària existeixen diferents modalitats, com per exemple: cromatografia d'exclusió, cromatografia de repartiment i de repartiment en fase inversa, cromatografia d'intercanvi iònic o d'adsorció.

El temps d'interacció dels analits amb la columna serà diferent segons la espècie que es tracti, de manera que els components de la mescla sortiran de la columna de forma separada, en funció del temps de retenció característic de cada analit.

El pas de l'eluat a través d'un detector permet la obtenció d'un cromatograma, representant les variacions en la senyal analítica deguda al pas dels analits en funció del temps. A partir del cromatograma es pot procedir doncs, a la identificació qualitativa i quantitativa dels diferents components presents en la mostra.

En aquest treball es va recórrer a la tècnica d'HPLC per a la quantificació dels analits seleccionats (bisfenol A, el 4-*tert*-octilfenol i el 4-*n*-nonilfenol d'una mostra d'aigua prèviament pre-concentrada amb les columnes sintetitzades, com es veurà en l'apartat 3.6.

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1. PREPARACIÓ DE LES MOSTRES

La preparació de les mostres consistí en una primera etapa de síntesi de varis polímers de MAA-co-EDMA amb diferents proporcions de nanopartícules de ZnO i una segona etapa de revestiment dels polímers prèviament obtinguts per la conversió de ZnO en ZIF-8.

3.1.1. SÍNTESI DE MONÒLITS QUE CONTENEN NANOPARTÍCULES DE ZnO

La preparació dels monòlits requeriren una fase prèvia de preparació dels reactius.

La preparació dels reactius consistí en eliminar l'inhibidor amb el qual es comercialitzen l'àcid metacrílic (sigma aldrich 99%, 4-metoxifenol (MEHQ) com a inhibidor) i el dimetacrilat d'etilenglicol (sigma aldrich 99.8%, MEHQ) i retirar el dissolvent de la dispersió de nanopartícules d'òxid de zinc (Sigma Aldrich, 40% EtOH, tamany mig de partícula 35 nm).

L'inhibidor de l'àcid metacrílic (MAA) i l'etilenglicol dimetacrilat (EDMA) va ser eliminat per filtració amb una xeringa que contenia alumina com a filtre.

Les nanopartícules de ZnO es troben inicialment disperses en etanol (40% en pes). Per a preparar ZnO lliure de dissolvent, es deixà evaporar l'etanol dins un flascó de vidre, en una estufa a 110 °C.

El volum de suspensió en cada vial equivalia a la quantitat necessària per a que la massa de ZnO lliure d'etanol es equivalés al 5%, 10% i 15% en pes del polímer resultant. Els volums de la suspensió per a cada polímer foren respectivament: 220 μ L, 440 μ L i 655 μ L.

Per a la polimerització, s'introdüïren en un mateix vial de vidre els precursors orgànics, 240 μ L d'MAA i 1950 μ L d'EDMA junt amb els dissolvents: 5150 μ L dodecanol (Sigma Aldrich, 98%) i 575 μ L de metanol (Scharlau, 99.8%). Un cop preparada la mescla, s'homogeneïtzà per ultrasons durant 5 min.

En el cas del polímer sense ZnO, un cop barrejada la mescla en el bany d'ultrasons, se li adicionaren 0.025 g de l'iniciador AIBN (Sigma Aldrich 98%) i s'homogeneïtzà novament durant 5min. La quantitat d'iniciador equivalia al 10% en pes del conjunt EDMA-MAA.

Per als polímers amb òxid de zinc, la primera mescla s'introduí en el vial ja refredat contenint l'òxid de zinc lliure de dissolvent. La nova mescla s'homogeneïtzà per ultrasons fins a la redispersió de l'òxid de Zinc, la seva redispersió és essencial per a que durant la polimerització el ZnO s'incorpori a l'estructura polimèrica (*figura 9*). A la suspensió se li adicionaren els 0.025g d'AIBN , s'homogeneïtzà novament durant 5 min més en el bany d'ultrasons. Un cop addicionat l'iniciador , les diferents mescles s'introdüïren en un bany termostatitzat a 60°C durant 24h .

Un cop finalitzada la polimerització, els diferents residus orgànics romanents en les mostres obtingudes s'extragueren amb un Soxhlet amb metanol .

Despres de 8 hores en el muntatge del Soxhlet , es retiraren les mostres i s'assecaren per evaporació del metanol de rentat en una estufa a 110°C.



Figura 9. Dispersió de ZnO en la mescla de polimerització.

3.1.2. CONVERSIÓ DEL ZnO A ZIF-8

La conversió deL ZnO contingut en el monolit polimeric a ZIF-8 es va realitzar sobre els polímers preparats amb un 10% d'òxid de zinc per síntesi convencional, per reacció del ZnO amb el 2-metilimidazol.

El dissolvent emprat per la síntesi va ser una mescla de N,N-dimetilformamida (DMF, Sigma Aldrich, 99.8%) i aigua milli-Q en relació 3:1, en 5mL d'aquest s'introduïren 0.50g de 2-metilimidazol (Sigma Aldrich, 99%) per a aconseguir una relació 2:1 en pes amb el polímer sec.

La mescla de dissolvent i reactiu s'homogeneïtzaren en un bany d'ultrasons fins a la completa dissolució, i tot seguit la mescla s'abocà en un vial de vidre que contenia 0.25 g de polímer.

La nova mescla s'ultrasonica i es guardà 20 hores en una estufa a 70°C. Passades les vint hores, el polímer ja convertit va ser netejat , separant-lo del medi de reacció per decantació del dissolvent i per quatre rentades successives amb metanol.

Per a facilitar la retirada del dissolvent, abans de cada decantació, la mescla es centrifugà a 4000 rpm durant 2 min. Un cop netejat el producte es deixà assecar a una estufa a 70°C.

3.2. ESTUDI D'ESTABILITAT

L'estudi d'estabilitat de les mostres es va dur a terme per termogravimetria operant amb les condicions de treball descrites a l'apartat 2.4.

A la *figura 10* es mostra un recull dels termogrames de les mostres 0% ZnO, 10% ZnO i 15% ZnO. En tots els termogrames s'observa una lleugera pèrdua de pes que acaba aproximadament als 100°C, deguda a la pèrdua d'humitat i dissolvent retingut a les mostres.

La primera pèrdua de massa substancial comença a 230°C aproximadament per a la mostra 0% ZnO i a uns 280 °C per als polímers amb ZnO, aquesta pèrdua de massa es deu a la descomposició del material orgànic per oxidació a CO₂.

La darrera pèrdua de massa es dona de forma més gradual i la pèrdua total de massa només es dona en el cas de la mostra 0% ZnO, per a la resta de mostres només hi ha pèrdua de massa fins a 480°C.

A partir de 480°C només queda el ZnO, que degut a la seva naturalesa no es descompon fins a temperatures superiors. Com a conseqüència, el termograma dona informació sobre el contingut en ZnO per a cada mostra. Per a la mostra preparada amb un 10% ZnO el contingut real de ZnO és d'un 6.3%, i per a la mostra 15% ZnO, el contingut real de ZnO es un 12.7%. La termogravimetria confirma doncs la correcta incorporació de l'òxid a l'estructura.

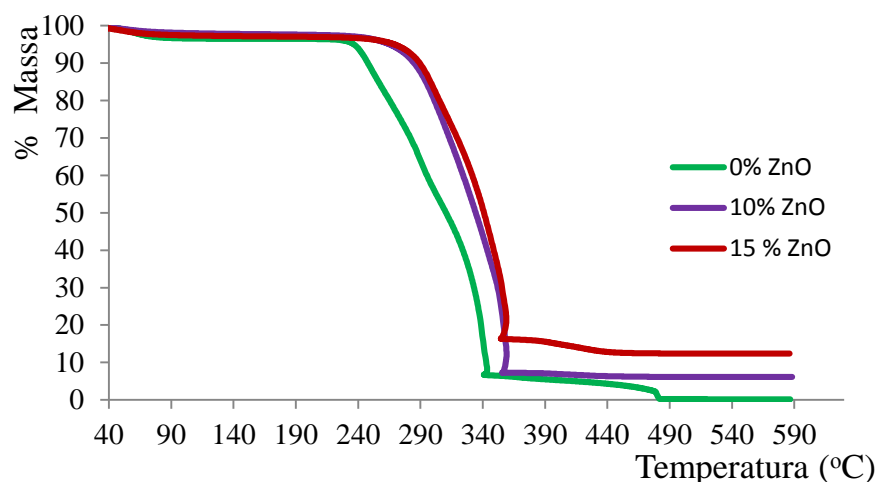


Figura 10. Anàlisi termogravimètrica de les mostres 0% ZnO, 5% ZnO, 10% ZnO i 15% ZnO.

3.3. CARACTERITZACIÓ CRISTAL·LOGRÀFICA

L'anàlisi cristal·logràfic es va dur a terme per difracció de raigs X en pols mitjançant les condicions descrites en l'apartat 2.1, prèviament havent polvoritzat les mostres.

En la *Figura 11* es mostren els difractograms obtinguts per a les mostres de polímer sense ZnO, polímer amb un 10% ZnO i de la mostra resultant de la conversió del polímer amb el 10% ZnO a ZIF-8, respectivament.

En el primer cas, no s'observa més que la senyal del fons, no hi ha patró de difracció, la qual cosa indica l'absència de fases cristal·lines.

En el cas del segon difractograma, apareixen varis pics poc intensos entre els angles 30 i 40, que d'acord amb la bibliografia es correspondrien a l'òxid de zinc.³³ El baix contingut en pes del ZnO en el polímer justifica la baixa intensitat dels pics i el fet de que altres famílies de plans corresponents a pic menys intensos no es puguin observar.

En el cas de la mostra 10% ZnO-ZIF-8 s'ha de destacar l'absència de pics corresponents al ZnO i l'aparició de pics coincidents a les famílies de plans presents al ZIF-8, d'acord amb la bibliografia.³⁴ Per altra banda, no s'han detectat pics corresponents a altres fases cristal·lines.

L'absència de pics entre 30 i 40 graus son indicatiu d'un bon rendiment en la conversió així com els màxims de dispersió estrets i intensos ho son de l'elevat grau de cristal·linitat del ZIF-8 format.

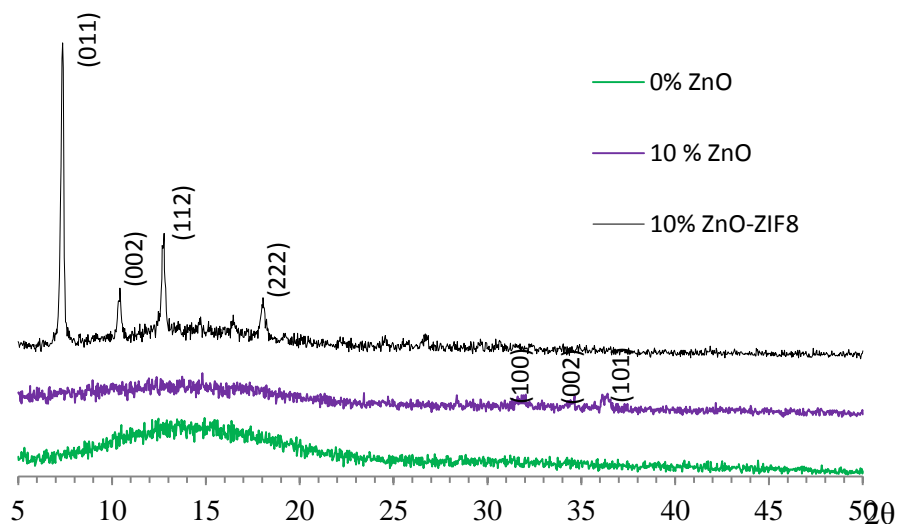


Figura 11. Difractograma de raigs X amb assignació de les famílies de plans dels polímers amb un 0% de ZnO, 10% ZnO i el resultat de la conversió del ZnO d'aquest darrer polímer a ZIF-8.

3.4. CARACTERITZACIÓ MORFOLÒGICA

La morfologia de les mostres sintetitzades es va seguir per microscòpia electrònica de rastreig, essent les condicions de treball les descrites a l'apartat 2.2.

Les figures 12 i 13 mostren les micrografies electròniques de rastreig corresponents a les mostres de 0% ZnO, 10% ZnO i 10% ZnO-ZIF-8.

Es pot observar com el polímer sense ZnO presenta una estructura formada per un aglomerat de glòbuls no porosos, organitzats formant canals i típica dels monòlits polimèrics destinats a aquestes aplicacions (figures 2 i 12A).

La incorporació de ZnO no altera l'esquelet polimèric però si la seva superfície, es pot apreciar una pèrdua d'esfericitat en els glòbuls per la introducció d'aquest òxid. (figura 12B i 12C).

Novament, per a les mostres ZnO-ZIF-8, l'estructura general es manté respecte a la mostra 0% ZnO i es pot notar la presència de cares i poliedres cristal·lins que coincideixen amb la geometria rombododecaèdrica característica del ZIF-8³⁵ (figura 12D i 13A), complementant-se amb la informació del difractograma de la figura 11.

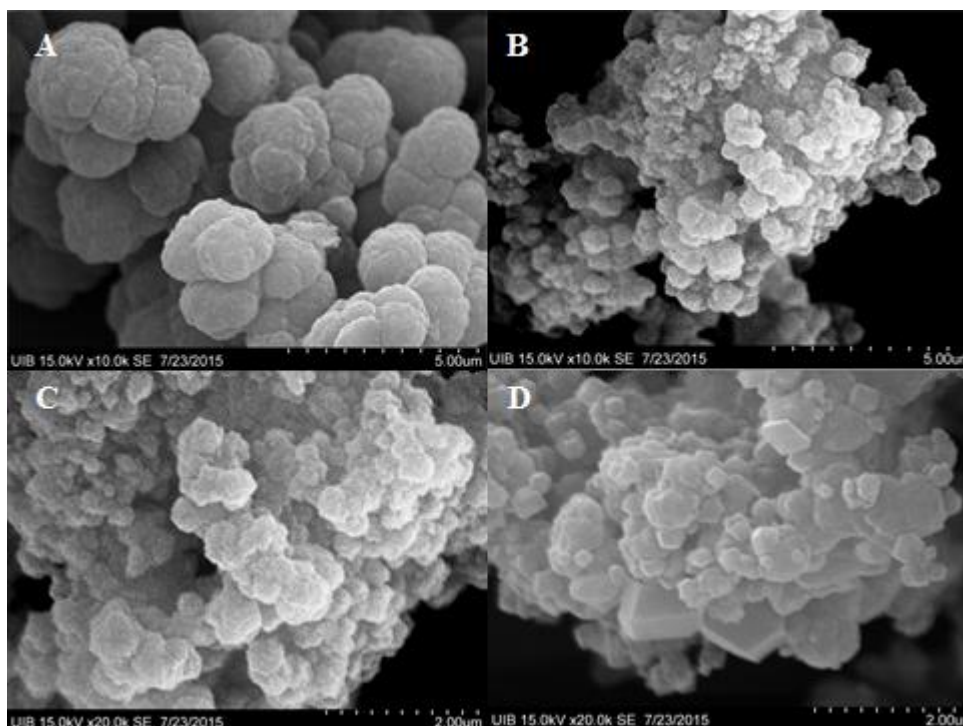


Figura 12. Micrografies electròniques de les mostres 0% ZnO (A), 10% ZnO (B,C) i 10%ZnO-ZIF-8 (D).

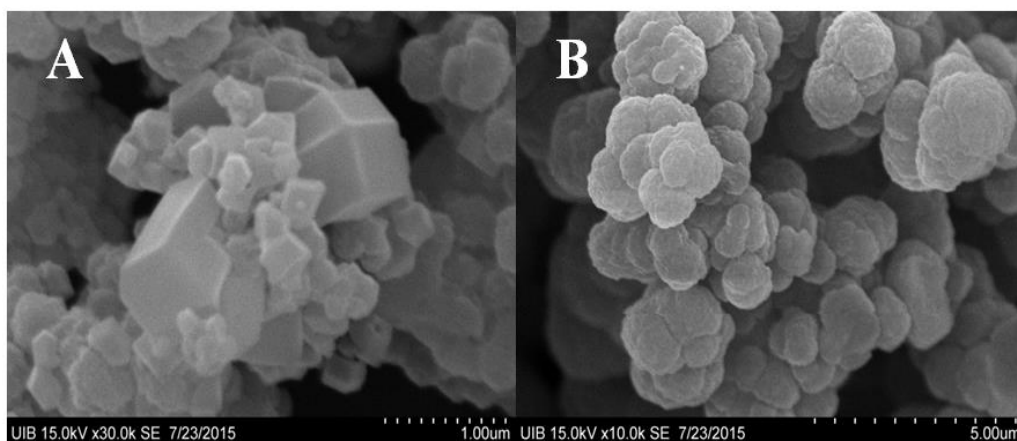


Figura 13. Micrografies electròniques de les mostres 10% ZnO- ZIF-8 (A) i 0% ZnO (B).

Junt a l'estudi morfològic es va realitzar un anàlisi elemental qualitatiu recorrent a la modalitat de microanàlisi acoblada al SEM. En la següent figura es mostren els resultats obtinguts treballant amb aquesta modalitat baix les condicions d'operació descrites a l'apartat 2.2.

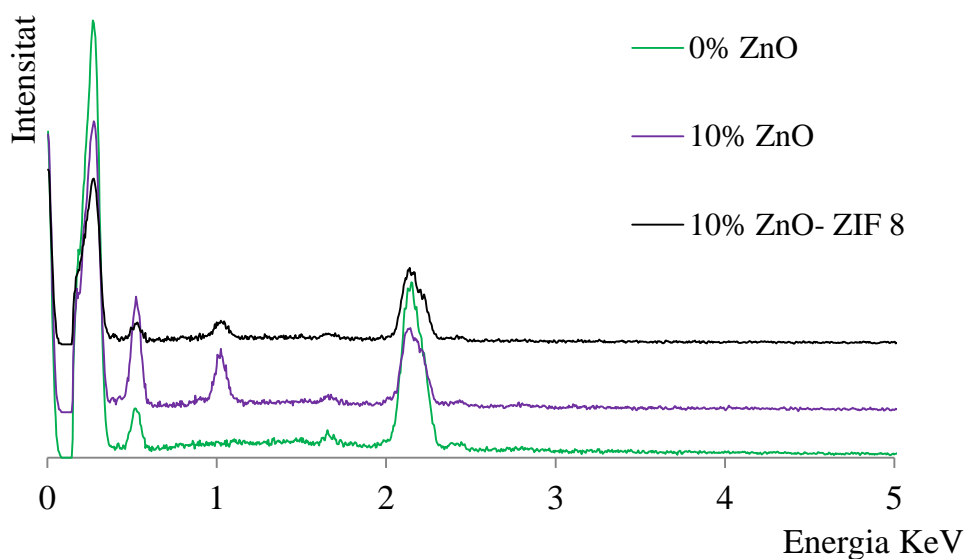


Figura 14. Microanàlisi de les mostres 0% ZnO, 10% ZnO i 10% ZnO- ZIF8.

Els resultats del microanàlisi confirmen la presència de zinc per l'aparició d'un pic a 1 KeV* en les mostres 10% ZnO i 10% ZnO-ZIF8, justificant la correcta incorporació del metall al polímer, contrastant-se amb els resultats comentats a l'apartat 3.2. La disminució de la intensitat de la senyal de la mostra 10% ZnO-ZIF 8 respecte la mostra 10% ZnO, assenyalava una pèrdua de Zn, possiblement resultat de la seva dissolució en la mescla de reacció durant la seva conversió a ZIF 8 pel mètode solvotermal.

La resta dels pics observats es mantenen a totes les mostres i corresponen les senyals Carboni (0.26 keV*), a l'oxigen (0.52 keV*) i a l'or emprat per recobrir la mostra (2,12 keV*).

També cal assenyalar com la senyal de l'oxigen en la mostra 10% ZnO augmenta respecte a la mostra 0% ZnO, confirmant la incorporació de del Zn en forma d'òxid. La posterior disminució de la seva intensitat en la mostra 10% ZnO-ZIF 8 és més acusada respecte a la pèrdua d'intensitat en la senyal del Zn, per tant confirma la conversió de l'òxid a ZIF 8.

Per a recolzar aquest darrer fet s'hauria d'esperar l'aparició d'un pic corresponent al nitrogen de l'imidazol en la mostra 10% ZnO-ZIF 8, la seva senyal s'hauria de situar als 0.39 KeV* però proximitat a la senyal del carboni, que en aquest cas per la seva abundància és molt intensa, fa impossible la seva identificació.

* Valors proporcionats pel fabricant del Sistema de microanàlisi R-X EDS
<http://www.edax.com/periodic-table/index.aspx#thumb>

3.5. CARACTERITZACIÓ TEXTURAL

La caracterització estructural de les mostres consistí en la obtenció d'isotermes d'adsorció de les diferents mostres per tal de poder calcular la seva superfície específica mitjançant les aproximacions BET. Les condicions de treball en les que es va operar es troben descrites a l'apartat 2.3.

A la *figura 15* es mostren les isotermes obtingudes per a les mostres 0% ZnO, 10% ZnO i 10% ZnO-ZIF-8. Contrastant amb la classificació BDDT mostrada a la *figura 8* es pot veure com les isotermes obtingudes pertanyen al tipus IV, característica d'adsorbents d'estructura mesoporosa o macroporosa. En aquest cas concret només s'observa la formació de bicapes, ja que s'observa un punt d'inflexió, apreciant-se també histèresi en les mostres de 10% ZnO i 10% ZnO-ZIF-8, mentre que en la mostra 0% ZnO la histèresi és insignificant.

El perfil de la isoterma de la mostra 0% ZnO, a diferència de la resta, presenta un primer tram on l'increment d'adsorció amb l'augment de la pressió relativa, això suggereix el nitrogen primerament omple els canals presents en el sòlid, com bé s'observen a la *figures 12A i 13B*, i per tant, només una petita part d'aquest nitrogen quedaria retingut en la superfície, la qual cosa explicaria que al baixar la pressió, la desorció es doni de la mateixa manera que la adsorció.

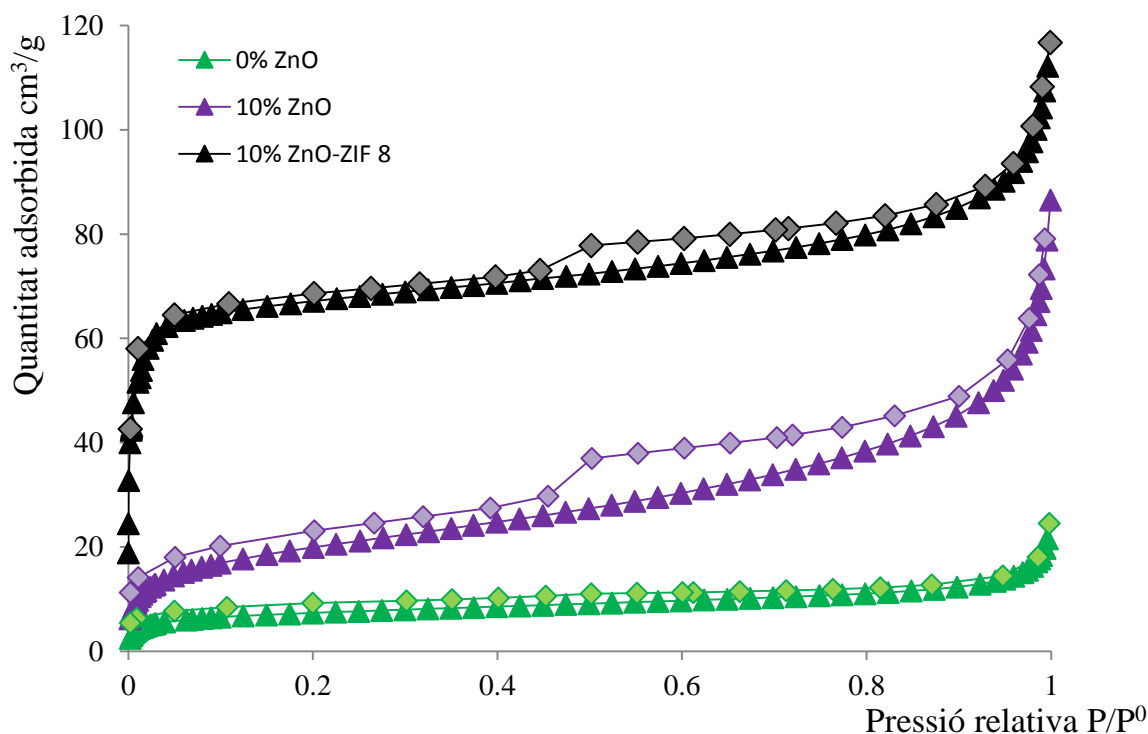


Figura 15. Isotermes d'adsorció-desorció obtingudes per a les mostres 0% ZnO, 10% ZnO i 10% ZnO-ZIF-8.

El polímer que no conte ZnO (mostra 0% ZnO) té una baixa superfície específica (27 m²/g), típica de polímers macroporosos.

Per a la mostra que té un 10% ZnO l'augment de la superfície específica respecte a la mostra 0% ZnO es deu al fet que la incorporació de l'òxid provoca la modificació de l'estructura globular. En aquest cas les nanopartícules de ZnO en la mescla precursora han influït la morfologia final del polímer, disminuint la mida dels porus, i incrementar la porositat total d'aquest fins a 72 m²/g.

La diferència més significativa es troba en la darrera mostra, on el Zn es troba en forma de ZIF-8, ja que la incorporació d'aquesta estructura contribueix a l'augment de la superfície específica respecte a l'estructura de partida (10% ZnO). Com es comenta a l'apartat 1.3, l'estructura de ZIF-8 presenta canals i cavitats entre 4 i 16 Å, la conversió del ZnO a ZIF-8 doncs, on pot ser retintut el nitrogen, en aquest cas.

La incorporació dels cristalls del ZIF-8 al polímer macroporós inicial incorpora a la seva estructura una gran quantitat de microporus (200 m²/g), tal com es pot veure segons l'increment de la quantitat de nitrogen absorbida a baixa pressió, i que fa que el material final polímer-ZIF-8 tingui una superfície específica de 273 m²/g.

3.6. IMPLEMENTACIÓ DEL PROCEDIMENT PER A PREPARAR COLUMNES

Per a la preparació de les columnes es va preparar la mescla de reacció de la mateixa manera que es descriu en l'apartat 3.1.1.

Abans de d'introduir la mescla de polimerització al bany termostatitzat s'introduïren en el mateix vial de la mescla, tres columnes de polièter èter cetona (PEEK) d'1 cm llargària i 0,46 cm de diàmetre. Les columnes es col·locaren al fons del vial, orientades horitzontalment i completament cobertes per la mescla de reacció.

Transcorregudes les 24 hores de reacció les columnes varen ser amb netejades durant 5 minuts amb una corrent d'acetonitril (Sigma Aldrich, gradient HPLC, Basic), per això s'acoblaren a un sistema d'HPLC.

Per a la conversió del ZnO a ZIF-8 es varen fer passar per a cada columna 1 mL d'una dissolució de DMF/H₂O en relació 3:1 de 0.1 g/mL 2-metilimidazol.

Tot seguit es submergiren les columnes en un vial de vidre que contenia 5mL de la mateixa dissolució de 2-metilimidazol anteriorment preparada. Es va deixar transcórrer la reacció de conversió durant 20 hores dins un bany d'aigua 70°C.

Un cop transcorreguda la reacció, les columnes van ser netejades instal·lant-les a un sistema HPLC on se'ls va fer passar una corrent d'acetonitril durant 5 minuts.



Figura 16. Columnes preparades pel procediment descrit anteriorment.

3.7. APLICACIÓ PER A L'EXTRACCIÓ DE CONTAMINANTS

La contaminació causada per l'alliberació massiva de composts orgànics nocius al medi ambient és una realitat que ha creat la necessitat de cercar mètodes simples i fiables per a tenir un control sobre la presència d'aquets contaminants.

Els polímers amb ZIF-8 sintetitzats podrien ser uns bons candidats per a aquesta aplicació, ja que la porositat de la xarxa metal·loorgànica permetria retenir molècules orgàniques amb la finalitat de retirar-les del medi aquós o bé, per a preconcentrar-les fora de la matriu.

Preconcentrar els contaminants orgànics de forma econòmica i en un temps raonable, fora de la seva matriu és interessant, ja que la majoria de tècniques emprades per a la seva detecció són la cromatografia de gasos o la cromatografia líquida d'alta resolució, que no permeten l'anàlisi directe sobre la matriu, a no ser que es treballi a un alt grau de dilució. Com a conseqüència, es treballa a baixa selectivitat i sensibilitat, ja que d'entrada, els contaminants ja es troben a molt baixes concentracions.³⁶

Amb l'objectiu de comprovar l'aplicabilitat de les columnes del polímer amb ZIF-8 en aquest camp es va preparar una dissolució aquosa amb la concentració d'1 ppm (mg/L) dels següents contaminants orgànics bisfenol A (Sigma Aldrich, $\geq 97\%$), 4-*tert*-octilfenol (Sigma Aldrich $\geq 97\%$) i 4-*n*-nonilfenol (Sigma Aldrich, $\geq 99.8\%$), 10 mL de la dissolució varen ser preconcentrats a través d'una de les columnes preparades a l'apartat 3.6, emprant una xeringa a la qual es va connectar la columna preparada.

Seguidament els contaminants extrets s'elüïren amb 0.5 mL d'acetonitril a través de la mateixa columna per tal de retirar els tres composts orgànics que presumptament s'haurien retingut prèviament dins la columna. A la quantitat d'acetonitril eluïda se li varen afegir la quantitat d'aigua necessària per a que s'obtingués una proporció acetonitril/aigua milli Q del 65:35, coincidint en composició amb la fase mòbil del sistema HPLC.

La dissolució obtinguda va ser injectada en un sistema HPLC equipat amb una bomba Jasco PU-4180 amb un injector manual de 20 μ L, un detector UV-Visible Jasco MD-4017 i una columna EVO C18 100A de 150mm de llarg i 4.6mm de diàmetre amb una pre-columna del mateix diàmetre i 5 mm de llargària. La separació es va dur a terme a temperatura ambient, amb un flux d'1mL/min i una dissolució acetonitril/aigua (65:35) com a fase mòbil.

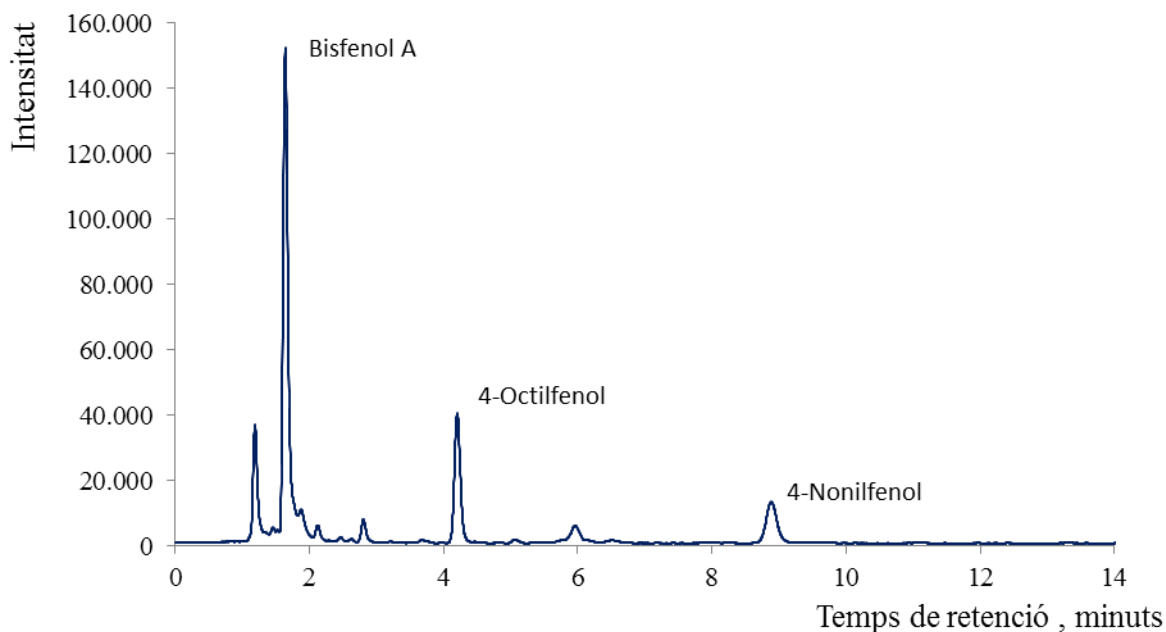


Figura 17. Cromatograma obtingut de la preconcentració de 10 mL contaminants orgànics dissolts en aigua d'aixeta i redissolució en fase mòbil.

Si bé la injecció directa d'una dissolució estàndard en fase mòbil dels contaminants seleccionats a un nivell de concentració d'1 ppm, donaria senyal analítiques amb una baixa relació senyal/fons.

Com es pot apreciar en el cromatograma anterior (*figura 17*), els analits pogueren ser eluïts per ordre descendent de polaritat als seus respectius temps de retenció esperats, indicant que els anàlits efectivament varen ser retinguts dins la columna 10% ZnO-ZIF-8 i posteriorment eluïts amb un dissolvent orgànic.

D'altra banda, les senyals de cada un dels anàlits i l'elevada relació senyal/fons confirmen que les columnes 10% ZnO-ZIF-8 poden ser uns bons candidats com a suports per a l'eficax extracció de contaminants ambientals i la seva quantificació a baixos nivells. Facilitant les etapes de preparació de la mostra analítica prèvia a la seva introducció en instruments basats en tècniques separatives.

Les avantatges obtingudes per a aquesta aplicació emprant el material preparat en aquest treball son:

- Possibilitat de injecció de mostres reals aquoses a sistemes de HPLC, eliminant la matriu de la mostra gràcies al procediment d'extracció en fase sòlida desenvolupat mitjançant la preparació de columnes d'aquest material.

- L'increment de la sensibilitat en la detecció per HPLC. Ja que la injecció directa de concentracions menors a 1 mg/L d'aquest tipus de contaminants en sistemes HPLC faria molt difícil la seva detecció a causa de la inexistència de senyal analítica o l'obtenció de relacions senyal/fons molt pobres per a l'adequada quantificació dels analits.

4. CONCLUSIONS

De la exposició i discussió dels resultats experimentals presents en aquesta memòria poden extreure's les següents conclusions:

- 1- S'ha pogut dur a terme la síntesi de polímers MAA-co-EDMA amb nanopartícules de ZnO i la seva posterior conversió a ZIF-8 amb les característiques esperades, corroborades amb els diferents estudis de caracterització morfològica, estructural i d'estabilitat per l'ús de les adequades tècniques experimentals.

S'han obtingut polímers lliures de ZnO amb grans canals de relleu globular de baixa superfície específica.

Mantenint la composició del polímer de partida s'ha pogut introduir ZnO a la seva estructura, augmentat el seu grau de porositat i estabilitat tèrmica.

S'ha aconseguit la posterior conversió del ZnO contingut en el polímer a ZIF-8 amb la morfologia desitjada, sense haver d'incorporar els cristalls a la mescla de polimerització com s'ha fet tradicionalment. La seva incorporació al polímer ha permès la obtenció d'una superfície mesoporosa per mà dels cristalls d'estructura rombododecaèdrica formats a la superfície dels canals del polímer.

- 2- El mètode de síntesi d'aquets materials s'ha pogut adaptar a la síntesi de columnes les quals s'han mantingut estables en la seva incorporació a un muntatge HPLC.
- 3- S'ha demostrat la viabilitat de l'ús de columnes 10% ZnO-ZIF-8 per a tècniques de pre-concentració de molècules orgàniques de pes molecular moderat, sense descartar la possibilitat d'integració directa en un muntatge HPLC, ja sigui amb finalitats preparatives o analítiques. En vista del potencial de les columnes, les següents investigacions haurien d'anar destinades a la recerca de les condicions òptimes d'operació i la possibilitat d'adaptació a noves tècniques analítiques d'extracció.

A part de nous materials per a l'extracció de contaminants ambientals, la incorporació de MOFs en suports polimèrics ens ofereix noves possibilitats en múltiples aplicacions a les quals és necessiten materials funcionals en forma de columna, tals com a columnes de separació, purificació o catàlisi.

5. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Y. Xu, Q. Cao, F. Svec, J.M.J. Frechet. Porous polymer monolithic column with surface-bound gold nanoparticles for the capture and separation of cysteine-containing peptides. *Anal. Chem.* 82 (2010) 3352–3358.
- ² F.Svec, Quest for organic polymer-based monolithic columns affording enhanced efficiency in high performance liquid chromatography separations of small molecules in isocratic mode. *J. Chromatogr. A* 1228 (2012) 250-62.
- ³ I. Nischang. Porous polymer monoliths: Morphology, porous properties, polymer nanoscale gel structure and their impact on chromatographic performance. *J.Chromatogr.A* 1287 (2013) 39-58.
- ⁴ F. Svec. Organic polymer monoliths as stationary phases for capillary HPLC. *J. Sep. Sci.* 27 (2004) 1419-1430.
- ⁵ F. Svec, J.M.J. Frechet. Kinetic control of pore formation in macroporous polymers. Formation of “molded” porous materials with high flow characteristics for separations or catalysis. *Chem. Mater.* 7 (1995) 707-715.
- ⁶ P.Deria, W. Bury, J.T. Hupp, O.K.Farha. Versatile functionalization of the NU-1000 platform by solvent-assisted ligand incorporation. *Chem. Commun.* 50 (2014) 1965-1968.
- ⁷ H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. The chemistry and applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* 341 (2013) 1230444.
- ⁸ M. O’Keeffe, O.M. Yaghi. Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets. *Chem. Rev.* 112 (2012) 675-702.
- ⁹ C. Dey, T. Kundu, B.P. Biswal, A. Mallick, R. Banerjee. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Cryst. B.* 70 (2014) 3-10.
- ¹⁰ K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. Bae, J. R. Long. Carbon dioxide capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* 112 (2) (2012) 724–781.
- ¹¹ J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp. Metal –organic Frameworks materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1450–1459.
- ¹² Anjaiah Nalaparaju, Jianwen Jiang. Ion exchange in Metal–Organic Framework for water purification: Insight from molecular simulation. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6925–6931.
- ¹³ P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.S. Chang, Y. Kyu Hwang, V. Marsaud, P.N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref. Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat. Mater.* 9 (2010) 172-178.

-
- ¹⁴ S. Han, Y. Wei, C. Valente, I. Lagzi, J.J. Gassensmith, A. Coskun, J. F. Stoddart, B.A. Grzybowski. Chromatography in a single Metal–Organic Framework (MOF) Crystal. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16358-16361
- ¹⁵ S. Yang, F. Ye, C. Zhang, S. Shen, S. Zhao. In situ synthesis of Metal–Organic Frameworks in a porous polymer monolith as the stationary phase for capillary liquid chromatography. *Analyst* 140 (2015) 2755-2761.
- ¹⁶ R. Venna, M. A. Carreon. Highly permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 76-78.
- ¹⁷ K. Sung Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 27 (2006) 10186–10191.
- ¹⁸ S. E. Van, L. H. Callanan, C. Claeys. Recent advances in the science and technology of Zeolites and related materials. Part B : Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, 25-30th April 2004. Amsterdam: Elsevier (2004). Page 1372.
- ¹⁹ H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro. Zeolitic Imidazolate Framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 16000–16001.
- ²⁰ O. Karagiari, M. B. Lalonde, W. Bury, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp. Opening ZIF-8: A catalytically active zeolitic imidazolate framework of sodalite topology with unsubstituted linkers. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 18790–18796.
- ²¹ N. Stock, S. Biswas. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to various mof topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* 112 (2012) 933–969.
- ²² A. Rabenau. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 24 (1985) 1026-1040.
- ²³ 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. Comm.* 49 (2013) 7162-7164.
- ²⁴ S. Lirio, W.L. Liu, C.L. Lin, C.H. Lin, H.Y. Huang. Aluminum based metal-organic framework-polymer monolith in solid-phase microextraction of penicillins in river water and milk samples. *J. Chromatogr. A* 1428 (2016) 236-45.
- ²⁵ S. Yang, F. Ye, Q. Lv, C. Zhang, S. Shen, S. Zhao. Incorporation of metal-organic framework HKUST-1 into porous polymer monolithic capillary columns to enhance the chromatographic separation of small molecules. *J. Chromatogr. A* 1360 (2014) 143-149.
- ²⁶ C.L. Lin, S. Lirio, Y.Y. Chen, C.H. Lin. A novel hybrid Metal–Organic Framework–polymeric monolith for solid-phase microextraction. *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 3317-3321.

-
- ²⁷ K. Khaletskaya, S. Turner, M. Tu, S. Wannapiboon, A. Schneemann, R. Meyer, A. Ludwig, G. V. Tendeloo, R. A. Fischer. Self-directed localization of ZIF-8 thin film formation by conversion of zno nanolayers. *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4804-4811.
- ²⁸ C.E. Housecroft, A.G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. Harlow: Prentice Hall, 2008.(146-147)
- ²⁹ S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- ³⁰ M. Khalfaoui, S. Knai, M. A. Hachicha, A.B. Lamine. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *J. Colloid and Interface Sci.* 263 2 (2003) 350–356.
- ³¹ S. Kenneke, W. Sing, D. H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure & App. Chem.* 57 (1985) 603- 619.
- ³² D.A. Skoog, F. James, et al. *Principles of instrumental analysis*. Philadelphia: Harcourt Brace College. 1998. Capítol 28 pàg 725-726
- ³³ S. Talam, S. Rao Karumuri, N. Gunnam. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles,” *ISRN Nanotechnology*. 2012(2012) Article ID 372505.
- ³⁴ A. F. Gross, E. Sherman, J. J. Vajo. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. *Dalton Trans.* 41 (2012) 5458–5460.
- ³⁵ R. Jin, Z. Bian, J. Li, M. Ding, L. Gao. ZIF-8 crystal coatings on a polyimide substrate and their catalytic behaviours for the Knoevenagel reaction. *Dalton Trans.* 42 (2013) 3936-3940.
- ³⁶ Y. Cai , G. Jiang, J Liu, Q. Zhou. Multiwalled Carbon Nanotubes as a Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Determination of Bisphenol A, 4-n-Nonylphenol, and 4-tert-Octylphenol. *Anal. Chem.* 75 (2003) 2517-2521.