



Trabajo Fin de Máster

Preparación de dispositivos
de película delgada en
soportes de celulosa basados
en redes metal-orgánicas

Santiago Daniel Cabrera González

Tutora: Ana Isabel Jiménez Abizanda

**ANA ISABEL JIMÉNEZ ABIZANDA, CATEDRÁTICA DE QUÍMICA
ANALÍTICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA**

AUTORIZA:

La presentación del trabajo de Fin de Máster titulado “PREPARACIÓN DE DISPOSITIVOS DE PELÍCULA DELGADA EN SOPORTES DE CELULOSA BASADOS EN REDES METAL-ORGÁNICAS”, que ha sido desarrollado por Don Santiago Daniel Cabrera González bajo mi dirección en los laboratorios de la Unidad Departamental de Química Analítica, ya que considero que reúne los requisitos para ser presentado y defendido ante el Tribunal designado al efecto.

La Laguna, a 07 de septiembre de 2021

Fdo.: Ana Isabel Jiménez Abizanda

C/ Padre Herrera s/n
38207 La Laguna
Santa Cruz de Tenerife. España

T: 900 43 25 26

ull.es

Este documento incorpora firma electrónica, y es copia auténtica de un documento electrónico archivado por la ULL según la Ley 39/2015.

La autenticidad de este documento puede ser comprobada en la dirección: <https://sede.ull.es/validacion/>

Identificador del documento: 3778723 Código de verificación: Bzjd0IkP

Firmado por: Ana Isabel Jiménez Abizanda
UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

Fecha: 07/09/2021 10:49:54

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mi tutora, la Dra. Ana Isabel Jiménez Abizanda por brindarme de nuevo la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación. Sus consejos y ánimos han supuesto un verdadero empujón para sacar adelante este TFM. También, agradecer al Dr. Francisco Jiménez Moreno por su interés continuo por mi trabajo y mi estado personal, velando para que tenga todo lo necesario. Asimismo, dar las gracias a la Dra. Verónica Pino Estévez y a la Dra. María José Trujillo Rodríguez por contagiarme sus ganas de innovar, ir más allá, en definitiva, ser investigador. Del mismo modo, agradecer a todos los miembros del grupo MAT4LL, en especial a los doctorandos. Todos los días espero el descanso del café para poder compartir con ustedes conversaciones que acaban descarrilando.

Quisiera agradecerle toda su labor a Adrián Gutiérrez Serpa, por aguantar todos mis defectos y saber ensalzar mis virtudes, haciéndome sentir orgulloso de mi mismo. En especial, agradecerle que me haya dejado ver una parte de la increíble persona que se encuentra detrás de su gran figura como investigador. También me gustaría darle las gracias a Patricia Napolitano Tabares, quien sigue sacándome alguna que otra castaña del fuego a la vez que me calma cuando me pongo en lo peor.

Por otro lado, agradecer el apoyo a mis compañeros del Máster, en especial, a aquellos que han compartido conmigo el Área de Química Analítica. Sin ellos el Máster hubiera podido conmigo. De igual forma, darles las gracias a mis amigos de siempre, porque después de un día duro no conozco a otras personas con las que me gustaría salir a olvidarme de todo.

Por último, dedicar este trabajo a mi familia, quienes me han acompañado en todo momento, dándome su cariño y apoyo.

Resumen

Los dispositivos de captación de contaminantes preparados con membranas poliméricas constituyen una tecnología en auge dada su eficacia, sencillez y bajo coste. Este Trabajo de Fin de Máster propone la preparación de dispositivos de película delgada basados en una membrana de matriz mixta (MMM) constituida por la red metal-orgánica (MOF) UiO-66(Zr) y poliestireno (PS) sobre celulosa, que serán utilizados en la captación de contaminantes fenólicos presentes en aguas.

Abstract

Polymeric membrane-based devices for trapping of contaminants constitute one promising technology given its efficiency, simplicity and low cost. This Final Master Thesis proposes the preparation of thin film devices based on a matrix-mixed membrane (MMM) formed by the metal-organic framework (MOF) UiO-66(Zr) and polystyrene (PS) onto cellulose, devices that will be used for the trapping of phenolic contaminants present in waters.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Contaminación del agua	1
1.1.1. Fuentes de contaminación	1
1.1.2. Legislación ambiental en materia de aguas	2
1.1.3. Tipos de contaminantes	4
1.2. Clorofenoles	7
1.2.1. Propiedades físicas y químicas	9
1.2.2. Ecotoxicidad y política de regulación	10
1.2.3. Efectos sobre la salud y métodos de análisis	11
1.3. Tratamiento del agua	13
1.3.1. Técnicas de membrana convencionales	13
1.3.2. Adsorción de contaminantes en EDARs	16
1.3.3. Nuevos materiales para el tratamiento de aguas	17
1.3.4. Regeneración de materiales adsorbentes	21
1.4. MOFs en membranas y aplicaciones	21
1.4.1. Redes metal-orgánicas (MOFs)	21
1.4.2. Síntesis de MOFs	23
1.4.3. Membranas de matriz mixta basadas en MOFs	25
1.4.4. Aplicaciones ambientales de MMM basadas en MOFs	27
2. Objetivos	31
3. Experimental	33
3.1. Reactivos, disolventes y disoluciones	33
3.2. Materiales	35
3.3. Aparatos e instrumentos	36
3.4. Software	37
3.5. Protocolo de limpieza	37
3.6. Procedimiento experimental	37
3.6.1. Síntesis solvotermal del UiO-66(Zr)	37
3.6.2. Síntesis del poliestireno	38
3.6.3. Preparación de dispositivo <i>thin film</i>	38

3.6.3.1.Acondicionamiento del soporte	39
3.6.3.2.Preparación de la suspensión polimérica de MOF	39
3.6.3.3.Recubrimiento del soporte por <i>dip-coating</i>	40
3.6.4. Separación y determinación de fenoles por HPLC-PDA	40
3.6.5. Estudios de adsorción de los dispositivos <i>thin film</i>	41
3.6.5.1.Estudio del efecto de la cantidad de MOF en el dispositivo <i>thin film</i>	41
3.6.5.2.Estudio del efecto del número de deposiciones	41
3.6.5.3.Estudio de la cinética de adsorción	42
3.6.6. Estudio de desorción	42
4. Resultados y discusión	43
4.1.Síntesis y caracterización de los componentes de la MMM	43
4.1.1. Síntesis y caracterización del UiO-66(Zr)	43
4.1.2. Síntesis y caracterización del PS	44
4.2.Optimización y validación del método cromatográfico	46
4.3.Preparación y caracterización de dispositivos <i>thin film</i>	50
4.3.1. Selección del soporte	50
4.3.2. Preparación de la suspensión polimérica de MOF	51
4.3.3. Recubrimiento del soporte por <i>dip-coating</i>	51
4.3.4. Influencia de la cantidad de UiO-66(Zr)	54
4.3.5. Influencia del número de deposiciones	56
4.3.6. Caracterización de dispositivos <i>thin film</i>	57
4.4.Estudio cinético de adsorción	60
4.5.Estudio de desorción	65
4.6. Evaluación de la eficacia de adsorción de dispositivos <i>thin film</i> basados en MMMs	66
5. Conclusiones	69
Abreviaturas	71
Bibliografía	75

1. Introducción

1.1. Contaminación del agua

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y el sostenimiento de muchos ecosistemas. La accesibilidad y calidad de esta ha sufrido un alarmante deterioro en las últimas décadas como consecuencia de la actividad humana, fundamentada en la percepción de los medios acuáticos como principal medio para la eliminación de residuos. La Organización Mundial de la Salud (OMS) considera que un agua está contaminada cuando su composición o estado natural se ven modificados perdiendo las condiciones aptas para los usos a los que estaba destinada originalmente (1). Por lo tanto, el agua contaminada es aquella que presenta alteraciones físicas, químicas o biológicas que impiden su función ecológica, encontrándose en ella elementos “no deseables” y/o tóxicos, así como variaciones en las concentraciones de sus constituyentes comunes.

1.1.1. Fuentes de contaminación

La contaminación puede ser de origen “natural” o “antrópico”. De manera general la contaminación de origen natural es muy variada, concentrándose en escenarios muy específicos. Por otro lado, la contaminación antropogénica está ligada a las actividades desarrolladas por el ser humano y es la principal fuente de contaminación de las aguas. Esta tiene su origen en la confluencia de las aguas residuales de la actividad humana con el medio ambiente, provocando la alteración de la calidad del agua (Figura 1). Las principales fuentes de contaminación de origen antrópico de las aguas son:

- i) Los vertidos de aguas residuales urbanas, como las domiciliarias, las negras y las de limpieza.
- ii) Los vertidos de explotaciones ganaderas.
- iii) Los vertidos de aguas residuales agrícolas.
- iv) Los vertidos industriales como los provenientes de la industria de refinado de petróleo, metalúrgica, papelera, textil, química y farmacéutica.

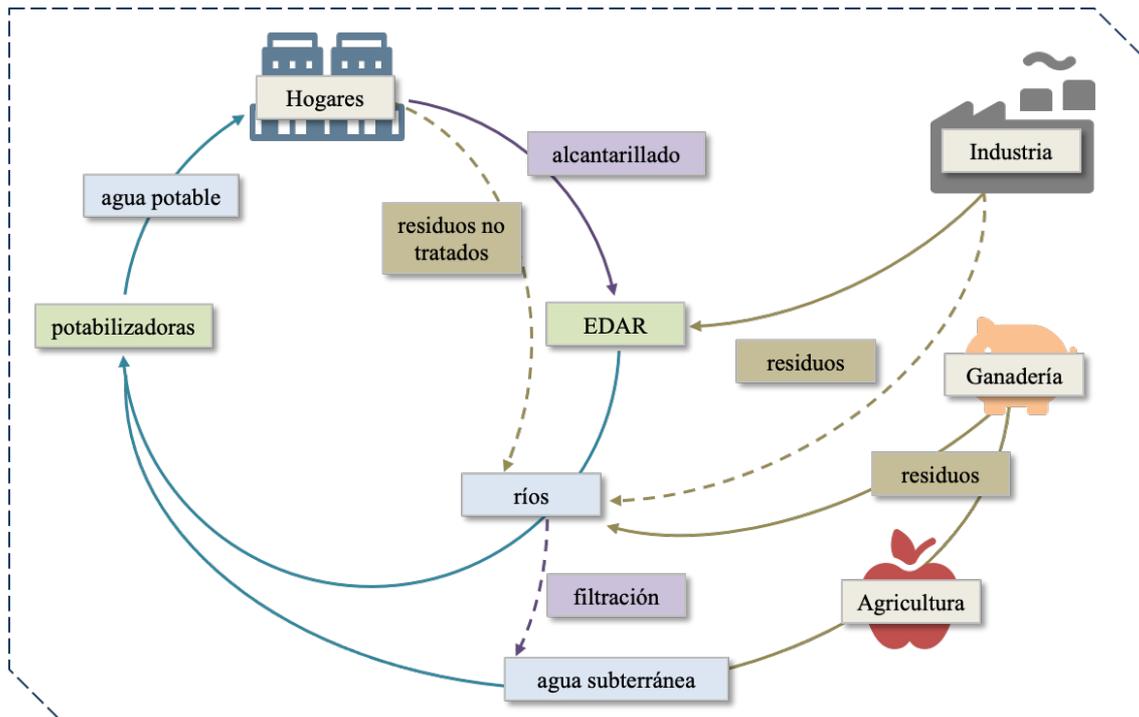


Figura 1. Ciclo del agua (estación de depuración de aguas residuales; EDAR).

La presencia y prevalencia de los diversos contaminantes depende en gran medida del tipo de contaminación y del nivel de depuración o atenuación natural que experimentan. Asimismo, tanto si es de origen natural como antropogénico, la contaminación producida en lugares muy concretos, toma el nombre de fuente “puntual”. Por el contrario, si la contaminación se produce en áreas muy extensas, se habla de fuente “dispersa” (2).

1.1.2. Legislación ambiental en materia de aguas

El agua es un recurso natural que debe estar disponible no sólo en la cantidad necesaria, sino también con la calidad adecuada. Es por ello que a lo largo de la historia se han elaborado diferentes leyes y normativas con la finalidad de preservar el agua. Desde la llamada “Ley del Agua” de 1879, pasando por la incorporación de España a la Unión Europea (UE), la normativa vigente en materia de aguas se encuentra recogida en una amplia variedad de herramientas legislativas que presentan distintos niveles de competencia (europeo (directivas), nacional (reales decretos, órdenes, etc.) y regional), ámbitos de aplicación (aguas de consumo humano, aguas subterráneas, aguas destinadas a la producción de agua potable, etc.), y aspectos a regular (parámetros de calidad, frecuencias de muestreo y análisis, etc.) (3).

No obstante, la principal fuente de información sobre la legislación de aguas es la Directiva 2000/60/CE, denominada “Directiva Marco del Agua” (DMA), que se caracteriza por presentar una visión global y un marco de acción local. En ella se especifican las medidas a tomar para conseguir la protección integrada del agua y su calidad química y ecológica, además de una lista dinámica de sustancias peligrosas prioritarias (Decisión No. 2455/2001/CE) (4). En un principio la lista contaba con 33 sustancias de diversos tipos: contaminantes físico-químicos, metales y numerosos compuestos orgánicos de diferente tipología como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), los policlorobifenilos (PCBs) o las dioxinas (3). Este último grupo ha sido durante décadas de especial interés de estudio debido a que en su mayoría son sustancias apolares, tóxicas, persistentes y bioacumulables.

El desarrollo de nuevos métodos de análisis más sensibles ha permitido alertar sobre la presencia de otros contaminantes, hasta el momento no considerados significativos en términos de distribución y/o concentración, denominados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) como contaminantes emergentes y de creciente interés (CECs) (5). En consecuencia, la Directiva 2000/60/CE ha sufrido diversas modificaciones, siendo la última y en estado de vigencia la Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de la comisión, que cuenta con 45 sustancias prioritarias y 18 sustancias que deben estar bajo observación y control (6).

Además, a modo de complemento a la Directiva Marco del Agua a nivel europeo se aplica la Directiva 98/83/CE, de 3 de noviembre de 1998, para regular aquellos aspectos relativos a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. No obstante, la vigencia de dicha ley está previsto que finalice próximamente debido a la aprobación de la Directiva 2020/2184 que entrará en vigor con fecha de 12 de enero de 2023. En esta nueva directiva se establecen nuevos criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano como la observación y monitorización de nuevos CECs, principalmente productos farmacéuticos con propiedades de alteración endocrina, mediante las Normas de Calidad Ambiental (NCA).

En lo referente a la legislación a nivel estatal, el Real Decreto Legislativo 817/2015 transpone la Directiva 2013/39/UE, anterior a la Decisión de Ejecución (UE) 2018/840/CE. En este documento se incluye un listado propio y más específico de 16 sustancias preferentes que suponen un riesgo especialmente significativo para las aguas españolas (7).

1.1.3. Tipos de contaminantes

En la actualidad existen diferentes formas de clasificar los contaminantes. Atendiendo a la incorporación de los CECs a la legislación, los contaminantes pueden ser divididos en tres categorías en base de la cronología de actuación y la capacidad de alteración del medio que poseen: i) contaminantes convencionales, ii) sustancias prioritarias y iii) CECs. A su vez, estos son agrupados por familias con características y propiedades similares.

i) Los contaminantes convencionales son aquellos regulados desde el comienzo de la legislación en materia de aguas, ya sea por sus altos niveles como por la alta frecuencia en que se encuentran en aguas (microorganismos patógenos, desechos orgánicos, sustancias químicas inorgánicas, nutrientes vegetales inorgánicos, compuestos orgánicos, sedimentos y materiales en suspensión, etc.).

ii) Las sustancias prioritarias son dictaminadas por los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la OMS, la EPA, o la Comisión Europea. Estas son consideradas un riesgo significativo para el medio acuático o la salud humana. De esta categoría es importante destacar los contaminantes orgánicos persistentes (COPs), recogidos en los Anexos A y B del Convenio de Estocolmo, por ser tóxicos, persistentes y bioacumulables (8).

iii) Los CECs, son un grupo de sustancias que poseen distinto origen y naturaleza química. No obstante, son agrupados en una misma categoría por su reciente evaluación y monitorización, razón por la cual la gran mayoría aún no están regulados. La principal particularidad de estos compuestos es que, debido a su elevada producción y consumo, no necesitan ser persistentes para causar efectos negativos en el medioambiente, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente (9). Además, muchos de los CECs son considerados disruptores endocrinos, lo que implica alteraciones en el crecimiento, desarrollo, reproducción y comportamiento de los organismos vivos expuestos a ellos.

Las principales clases de CECs son: los retardantes de llama bromados, los cloroalcanos, los productos fitosanitarios polares, los compuestos perfluorados, los fármacos, las drogas de abuso y los metabolitos o productos de degradación de las sustancias anteriormente nombradas. En la Tabla 1 se recogen 89 sustancias agrupadas por familias que incluyen todas las sustancias prioritarias del Anexo X de la Directiva Marco del Agua y otros contaminantes de interés emergente que figuran en la Directiva 2008/105/CE.

Tabla 1. Contaminantes de las aguas residuales que figuran en la Directiva 2008/105/CE.

Principales contaminantes de las aguas residuales						
Físico-químicos	Metales	Productos Fitosanitarios				
		Órgano-clorados	Órgano-fosfor.	Triazinas	Otros	
Nitrógeno total	Arsénico	Alaclor	Heptacloro	Clorfenvinfos	Atrazina	Diuron
Fósforo total	Cadmio	Aldrina	Hexaclorobenceno	Clorpirifos	Simazina	Isoproturon
Fenoles	Cromo	DDT ^d	Hexaclorociclohexano			Pentaclorofenol
COT ^a	Cobre	o,p'-DDT	Lindano			Hexabromobifenilo
Cloruros	Mercurio	p,p'-DDT	Pentaclorobenceno			
Cianuros	Níquel	p,p'-DDE ^e	Trifluoralina			
Fluoruros	Plomo	o,p'-DDT	Isodrina			
DQO ^b	Zinc	Dieldrina	Clordano			
AOX ^c		Endosulfan	Clordecona			
		Endrina	Mirex			
			Toxafeno			

COV's ^f		Alquilfenoles	Órgano-metálicos	HAPs ^g	Otros compuestos orgánicos
1,2-dicloroetano	Triclorometano	Nonilfenoles	Comp. organoestannicos	Hidrocarb. Pol. Arom.	C10-13 Cloroalcanos
Diclorometano	Benceno	Octilfenoles	Tributilestaño y comp.	Antraceno	Dioxinas y Furanos
Hexaclorobutadieno	Etilbenceno		Trifenilestaño y comp.	Fluoranteno	PCBs ^h
Tetracloroetileno	Óxido de etileno			Benzo(g,h,i)perileno	Cloruro de vinilo
Tetraclorometano	Naftaleno			Benzo(a)pireno	Bromodifenileteres
Triclorobencenos	Tolueno			Benzo(b)fluoranteno	Penta-BDE ⁱ
1,2,3-Triclorobenceno	Xilenos			Benzo(k)fluoranteno	Octa-BDE
1,2,4-Triclorobenceno	p-xileno			Indeno(1,2,3-cg)pireno	Deca-BDE
1,2,5-Triclorobenceno	o-xileno				Ftalato de bis (2-etilhexilo)
Tricloroetileno	m-xileno				Amianto

^aCarbono orgánico total.

^bDemanda química de oxígeno.

^cCompuestos orgánicos halogenados adsorbibles.

^dDiclorodifeniltricloroetano.

^eDiclorodifenildicloroetileno.

^fCompuestos orgánicos volátiles.

^gHidrocarburos aromáticos policíclicos.

^hPoliclorobifenilos.

ⁱÉter de (penta-, octa-, deca-)bromodifenilo.

Estas sustancias se encuentran en una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas. Por esa razón, algunas de ellas como los retardantes de llama difenil éteres polibromados, los detergentes de tipo alquilfenol etoxilado y las parafinas cloradas han sido incluidas en la lista de sustancias prioritarias del agua. Asimismo, los productos fitosanitarios ya sujetos a la legislación del agua son fuente de generación de productos de degradación con carácter tóxico, lo que ha renovado el interés por los mismos (3).

Los parámetros físico-químicos característicos a evaluar para el control de la contaminación de las aguas residuales incluyen la monitorización de la materia orgánica, nutrientes (nitrógeno y fósforo) y otras sustancias procedentes de la actividad urbana como cloruros, metales, fitosanitarios, etc. En el caso de los cloruros, además de ser aniones presentes de manera natural en las aguas, también pueden ser generados por la actividad doméstica y la cloración de aguas. Respecto a los metales, existen numerosos materiales y productos de uso cotidiano que pueden provocar la presencia de metales en aguas residuales urbanas e industriales, como es el caso de tuberías, productos de limpieza, productos de cuidado personal, envases, etc. Asimismo, algunas actividades urbanas como el tráfico pueden provocar la presencia de metales además de HAPs en los sistemas de saneamiento (10). Los productos fitosanitarios suelen ser detectados en colectores mixtos y urbanos. Estos agrupan numerosas sustancias asociadas principalmente con la actividad agrícola o la actividad industrial relacionada con la producción de los mismos. Por su lado, el grupo de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) está asociado a aquellos compuestos orgánicos que se presentan en estado gaseoso a temperatura ambiente o que son muy volátiles a dicha temperatura. La presencia de los COVs está fundamentalmente influenciada por actividades donde se empleen disolventes orgánicos (11). En cuanto a los alquilfenoles, se obtienen mediante la alquilación de fenoles y son utilizados para la fabricación de numerosas sustancias como alquilfenoles etoxilatos (APEO), plastificantes e incluso productos cosméticos. Su presencia en aguas residuales se debe principalmente a la degradación de dichos productos, liberando sustancias tóxicas y persistentes al medio (10).

1.2. Clorofenoles

Los clorofenoles (CPs) son compuestos orgánicos de la familia de los fenoles. Son el grupo de fenoles más extenso, con un total de 19 posibles fenoles clorados (Tabla 2).

Tabla 2. Principales propiedades físico-químicas de los CPs. Datos obtenidos en la base de datos ILO International Chemical Safety Cards (16).

Compuesto	Abreviatura	Fórmula molecular	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)	Solubilidad (g·L ⁻¹)	pKa ^a	log K _{ow} ^b
2-clorofenol	2-CP	C ₆ H ₅ ClO	128,56	175	9,3	28	8,5	2,12
3-clorofenol	3-CP	C ₆ H ₅ ClO	128,56	214	33	26	8,8	2,50
4-clorofenol	4-CP	C ₆ H ₅ ClO	128,56	217	42	27	9,1	2,44
2,3-diclorofenol	2,3-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	206	57	–	6,4	3,19
2,4-diclorofenol	2,4-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	210	45	4,5	7,9	3,06
2,5-diclorofenol	2,5-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	211	58	–	6,4	3,24
2,6-diclorofenol	2,6-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	219	68	–	6,7	2,86
3,4-diclorofenol	3,4-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	253	68	–	7,4	3,44
3,5-diclorofenol	3,5-DCP	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	233	68	–	6,9	3,56
2,3,4-triclorofenol	2,3,4-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	sublima	77	0,22	6,5	4,07
2,3,5-triclorofenol	2,3,5-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	248	57	0,22	6,8	4,56
2,3,6-triclorofenol	2,3,6-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	246	58	–	6,0	3,88
2,4,5-triclorofenol	2,4,5-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	sublima	67	0,95	7,0	4,10
2,4,6-triclorofenol	2,4,6-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	243	69	0,43	6,2	3,69
3,4,5-triclorofenol	3,4,5-TCP	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	271	101	–	7,7	4,39
2,3,4,5-tetraclorofenol	2,3,4,5-TCP	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	sublima	116	0,17	6,2	5,16
2,3,4,6-tetraclorofenol	2,3,4,6-TCP	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	150	70	0,18	5,3	4,81
2,3,5,6-tetraclorofenol	2,3,5,6-TCP	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	188	114	0,10	5,2	4,92
pentaclorofenol	PCP	C ₆ Cl ₅ OH	266,34	300	190	0,014	4,7	5,12

^aMenos logaritmo de la constante de disociación a 25 °C.

^bLogaritmo del coeficiente de reparto octanol/agua a 25 °C.

La aparición de los CPs en el medio ambiente tiene un origen natural y antrópico, siendo este último la principal fuente. Respecto a su origen natural, los CPs surgen a partir de las reacciones de cloración de los ácidos húmicos y mediante la actividad de diversos microorganismos dotados con cloroxidasas, principalmente hongos (12).

En cuanto a su origen antrópico, los CPs sintéticos se obtienen a escala industrial y comercial mediante la cloración del fenol o la hidrólisis de los clorobencenos. Solo ocho CPs (los monoclorofenoles, el 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), el 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP), el 2,4,5-triclorofenol (2,4,5-TCP), el 2,3,4,5-tetraclorofenol (2,3,4,5-TCP), el 2,3,4,6-tetraclorofenol (2,3,4,6-TCP) y el pentaclorofenol (PCP)) han sido utilizados por diversas industrias debido a sus capacidades fitosanitarias, quedando en desuso en los últimos años por su alto carácter contaminante (13). Sin embargo, la presencia de CPs en el medio ambiente también está relacionada con el uso y la degradación de otros productos fitosanitarios como reguladores del crecimiento, pesticidas y, en particular, fenoxiherbicidas y biocidas fenólicos. Los más conocidos son el ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D), el ácido 4-cloro-2 metilfenoxiacético (MCPA) y el ácido 2,4,5-tricloro-fenoxiacético (2,4,5-T), cuya biodegradación da lugar a la formación del 2-clorofenol (2-CP) y 2,4-DCP. Por su parte, el PCP se degrada en CPs con un menor número de átomos de cloro a la vez que se puede llegar a formar a partir de otros fitosanitarios como el hexaclorociclohexano, el hexaclorobenceno, el pentaclorobenceno y el pentacloronitrobenceno (14).

Además, cabe destacar que aparte de estas dos vías de entrada de los CPs al medio ambiente se suma también la debida a la cloración de compuestos mono y poli-aromáticos presentes en el suelo y el agua. Esta entrada suele darse durante el proceso de potabilización de las aguas debido a la sustitución en la materia orgánica y los compuestos de bajo peso molecular (presentes en el agua purificada) por átomos de cloro derivados de los productos de cloración (15).

1.2.1. Propiedades físicas y químicas

Los CPs están formados por un anillo de benceno, un grupo -OH y n átomos de cloro. Junto con los 19 compuestos principales, los cloroderivados de los metilfenoles (MePs) y los etilfenoles (EtPs) también son considerados CPs por la comunidad científica y por los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental. Todo este grupo comprende decenas de compuestos que difieren significativamente entre sí por su estructura molecular y, en consecuencia, por sus

propiedades. En la Tabla 2 se presentan algunas de las propiedades físicas y químicas de los principales CPs, donde todos, salvo el 2-CP, son sólidos, con puntos de fusión entre 33 y 191 °C. En general, a medida que aumenta el número de cloros, se produce una reducción de la presión de vapor y un aumento del punto de ebullición.

El transporte de un compuesto químico en el medio natural depende principalmente del valor de la constante de disociación (K_a) y del coeficiente de reparto octanol/agua ($K_{o/w}$). En el caso de los CPs, el valor de K_a aumenta con el aumento del número de átomos de cloro. Además, la disposición de los átomos de cloro en el anillo aromático (orto-, meta-, para-) también condiciona, en menor medida, el valor de K_a . En consecuencia, aquellos CPs que poseen un mayor número de cloros en su estructura molecular, serán más ácidos, mostrando valores de pK_a inferiores a los del fenol ($pK_a \approx 10$). De la misma forma, con $K_{o/w}$ el aumento del número de átomos de cloro aumenta el valor del coeficiente de partición, viéndose reflejado de manera inversa en los valores de solubilidad en agua. Por consiguiente, los CPs con un mayor número de átomos de cloro serán más apolares. Estos dos factores de acidez y polaridad son claves en lo que respecta a la toxicidad de la especie y su capacidad de bioacumularse (14).

1.2.2. *Ecotoxicidad y política de regulación*

Los CPs están sujetos a una serie de transformaciones físicas, químicas y biológicas una vez entran en el medio natural, siendo la adsorción, la absorción, la volatilización, la degradación y la lixiviación los principales procesos que afectan a su distribución y transporte. Es por ello que la contaminación por CPs abarca un gran número de ecosistemas como aguas superficiales y subterráneas, sedimentos del fondo, aire atmosférico y suelos (17).

Una de las principales preocupaciones de la exposición ambiental a los CPs es su potencial riesgo para los seres humanos y otros organismos asociados a la cadena alimentaria de la biota acuática. De toda la familia de los CPs, solo el PCP se encuentra incluido en la lista de contaminantes prioritarios de la UE con el número 201-778-6 en el registro del Catálogo Europeo de Sustancias Químicas Comercializadas (EINECS) y el número 87-86-5 en servicio de resúmenes químicos. El PCP según las Normas de Calidad Ambiental (NCA) tiene establecida su concentración máxima admisible en aguas superficiales en $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y una concentración media anual de $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (6). Por su parte, la EPA establece cinco CPs (2-CP, 2,4-DCP, 4-cloro-3-metilfenol, 2,4,6-TCP y PCP) como contaminantes prioritarios (18). Además, y como consecuencia de su capacidad

para formar otros CPs durante su degradación, la UE bajo la Directiva (UE) 2020/2184 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, establece un control de los compuestos fenólicos en el agua potable con una concentración máxima admisible de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para el contenido total de fenoles y de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para el contenido individual de los mismos (19).

1.2.3. Efectos sobre la salud y métodos de análisis

La toxicidad de los CPs depende principalmente de su hidrofobicidad y de su capacidad de formación de radicales. El primer aspecto afecta a la solubilidad de los CPs y, por tanto, a su capacidad de difusión a través de la membrana celular. Este aspecto es observable a través de los valores de pK_a y $\log K_{o/w}$ de los diferentes CPs, siendo el 2,4-DCP aquel que tiene el mayor valor de $\log K_{o/w}$ y el menor valor de pK_a (Tabla 2). Por tanto y en términos generales, el 2,4-DCP es el CPs más eficaz en la penetración de la membrana celular, lo que aumenta la posibilidad de interacción con estructuras celulares y tisulares. El segundo aspecto se encuentra relacionado con la metabolización de los CPs en el organismo y la peligrosidad de sus metabolitos. En este caso, la localización del sustituyente ejerce una influencia en la toxicidad del compuesto. Por ejemplo, un átomo de cloro sustituido en posición orto- en la molécula de fenol disminuye su toxicidad y la sustitución meta- aumenta la acción tóxica del compuesto debido a su mayor reactividad (14).

Los CPs, tras penetrar en la célula, sufren una transformación activa, principalmente con la participación de las oxidasas del citocromo P450. En ocasiones, estos procesos de transformación conducen a un aumento de la toxicidad de los compuestos mediante la formación de metabolitos electrófilos que pueden unirse y dañar el ADN o las enzimas. Los daños en el ADN relacionados con compuestos clorados son mayoritariamente realizados por roturas de cadena doble o simple u oxidación de las bases del ADN. En el caso de los CPs, el 2,4,5-TCP y el PCP, así como diversos fitosanitarios precursores de los mismos tienen actividad genotóxica ya que inducen daños en el ADN por oxidación (20).

Asimismo, el PCP puede llegar a generar un estrés oxidativo celular a partir de su dechloración oxidativa y la consecuente formación de la tetraclorohidroquinona (TCHQ), molécula clave en el estrés oxidativo celular. Es por ello, que el PCP se presenta como una potente fuente de especies reactivas de oxígeno (ROS) durante su metabolización,

tomando un papel relevante en la generación de múltiples enfermedades humanas como el cáncer (21).

La relación entre el cáncer y la exposición humana a los CPs se ha examinado en varios estudios epidemiológicos por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC). Los resultados clínicos han demostrado que las personas expuestas a los CPs enferman de tumores, sarcoma, linfoma y cáncer de pulmón (22). La exposición humana a los CPs se produce por absorción cutánea, inhalación o ingestión oral y los niveles de exposición asociados a sus efectos cancerígenos están ratificados por la EPA. La agencia establece un Nivel de Riesgo Mínimo (MRL) oral de $0,003 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{día}^{-1}$ para una duración de exposición intermedia según los perfiles toxicológicos actualizados de los CPs de la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades del Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos (ATSDR) (17).

El procedimiento clásico utilizado para la determinación de los CPs incluye su extracción y separación de otras sustancias potencialmente interferentes en las muestras biológicas; y su posterior cuantificación mediante análisis instrumental, ensayos tóxicos genéticos, ensayos enzimáticos y bacterianos, o inmunoensayos. La elección de entre los diferentes métodos depende de la matriz de la muestra en estudio. En concreto, los métodos analíticos instrumentales son utilizados en la determinación de CPs en muestras ambientales y biológicas, destacando la cromatografía de gases con captura de electrones (GC-ECD), la ionización de llama (GC FID) y los detectores de espectrómetro de masas (GC-MS). También se ha utilizado la cromatografía líquida (LC o HPLC) en combinación con detectores ultravioleta (UV) y detectores electroquímicos (18).

Las técnicas estándar para la determinación de CPs en el agua se encuentran descritas en los métodos 604, 625 y 8041 de la EPA. Dichos métodos se basan en la extracción del CP en fase líquida o sólida, seguida de una derivación con diazometano, cloruro de metileno o bromuro de pentafluorobencilo (PFBBBr) para su posterior detección por GC-FID, GC-ECD o GC-MS. Los límites de detección alcanzados por estos métodos se encuentran en el rango de $1\text{-}10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ para los monoclorofenoles, $0,5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ para los diclorofenoles y $0,01 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ para los triclorofenoles (23). Aunque estos métodos ofrecen LODs acordes con los niveles establecidos por los diferentes organismos, son intensivos, requieren equipos especializados costosos y en ocasiones sufren pérdidas de recuperación. Por ello, se ha incentivado el desarrollo de técnicas *in situ* (kits de pruebas, varillas, indicadores, dispositivos portátiles y monitores en tiempo real) para reducir el

coste y proporcionar información en tiempo real para evitar exposiciones químicas peligrosas (21).

1.3. Tratamiento de aguas residuales

Las aguas urbanas una vez usadas son conducidas a través del alcantarillado para su saneamiento en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs). Estas infraestructuras dotadas con procesos físicos, químicos y biológicos se encargan de la depuración de las aguas con el objetivo de eliminar la mayor parte de sus contaminantes.

1.3.1. Técnicas de membrana convencionales

Una de las etapas más recurrentes en las EDARs consiste en forzar el paso del agua contaminada a través de una membrana colocada sobre un soporte sólido. Su funcionamiento depende del tipo de membrana utilizada, permitiendo el paso a través de ella a aquellas partículas con unas características específicas (tamaño, carga, etc.), e impidiéndoselo a aquellas que no las posean. Su amplia utilización surge de su capacidad de producir separaciones de forma muy eficiente a temperatura ambiente y de forma continua. Además, el consumo de energía que requieren no es elevado. Además, presentan una gran facilidad de combinación con otros procesos dentro de la EDAR y requieren de poco espacio físico, generando plantas más compactas. Sin embargo, este proceso no es una técnica de eliminación sino de separación con los inconvenientes que ello conlleva. Asimismo, la membrana presenta una serie de inconvenientes asociados a su durabilidad, principalmente problemas de degradación, ensuciamiento o polarización de la membrana; problemas que, si bien se pueden solventar, incrementan los costes de operación (24).

Actualmente existen muchos tipos de membranas basadas en diferentes formas de separación. En la Tabla 3, se recogen los principales tipos de membranas junto a su factor de separación y la fuerza impulsora necesaria.

Dentro de aquellas membranas que basan su funcionamiento en exclusión por tamaño, se encuentran diferentes tipos, clasificados por el tamaño de partícula que son capaces de retener. La filtración convencional usa como filtrante materiales granulares como grava, arena, antracita, etc. La disposición de estos materiales se encuentra en forma de lecho poroso por donde se hace pasar el agua mediante presión, quedando los sólidos atrapados en los espacios intersticiales que quedan entre las partículas que conforman el

lecho. La alternativa a la filtración mediante lechos es la utilización de filtros formados por aglomerados de fibras sintéticas de policarbonato o de celulosa; siendo el diámetro medio de poro del filtro el parámetro que determina el tamaño mínimo de las partículas que quedan retenidas. De manera convencional, estos filtros suelen ser capaces de retener partículas con un tamaño superior a 10 μm (partículas de arena, de polvo fino, etc.) y trabajar a un flujo de 4 a 8 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hora}^{-1}$. A su vez, la microfiltración basada en el uso de membranas de nylon, polietileno o polipropileno, entre otros, consigue separar partículas en suspensión que tienen un tamaño de entre 0,1 μm y 10 μm (bacterias, polvo de carbón, amianto, etc.). De manera equivalente, la ultrafiltración consigue retener el paso de partículas con un tamaño entre 1 μm y 100 μm , óptimo para la retención de virus, coloides, macroproteínas, endotoxinas, etc (25). Por último, la nanofiltración es capaz de separar moléculas disueltas en el agua (azúcares, proteínas, moléculas de colorante, etc.), con un valor de corte de entre 0,1 μm y 1 μm , tamaño habitual de la mayoría de moléculas que no tienen un peso molecular elevado, quedando incluso retenidos iones que afectan a la dureza del agua (Ca^{2+} y Mg^{2+}) (26).

Tabla 3. Principales tipos de membranas usadas en la depuración de aguas contaminadas.

No.	Tipo de membrana	Factor de separación	Fuerza impulsora
1	filtración	tamaño	presión
2	microfiltración		
3	ultrafiltración		
4	nanofiltración		
5	ósmosis inversa	tamaño / difusión	presión / concentración
6	electrodialisis	carga / difusión	campo eléctrico
7	electrodialisis reversible		

La ósmosis inversa es un fenómeno basado en el equilibrio que se establece a ambos lados de una membrana semipermeable que separa dos volúmenes con diferente concentración de iones. De forma natural, el agua pasaría de la disolución más diluida en sales a la más concentrada, para así igualar la presión osmótica. Sin embargo, si se aplica presión en el lado con la disolución más concentrada el flujo a través de la membrana se invierte, produciéndose un flujo neto de agua desde la disolución más concentrada hacia la menos concentrada. Mientras que en la filtración convencional y sus variantes todo el fluido pasa la membrana y solo quedan retenidos los sólidos sobre la superficie de la

misma, en la ósmosis inversa a medida que la disolución va incrementando su concentración en sales, la presión aplicada también debe ser mayor, siendo tangencial la relación entre el flujo y la membrana (27). Por ello, solo una parte del agua atraviesa la membrana, quedando libre de sales disueltas, mientras que otra parte queda contaminada y redirigida al efluente de rechazo. Como resultado estándar, la ósmosis inversa devuelve un 80% de agua depurada y un rechazo del 20%.

De forma contraria a todas las técnicas anteriormente descritas, la electrodiálisis se vale de un campo eléctrico para la eliminación de iones disueltos en agua. Para llevar a cabo esta técnica es necesaria la inmersión de dos electrodos de distinta carga en el agua a tratar, de manera que los iones disueltos serán atraídos por los electrodos de distinta carga. A partir de este procedimiento se logra desplazar los iones de un lugar a otro de la disolución. Para el empleo de esta técnica es fundamental el uso de membranas selectivas aniónicas y catiónicas para la retención de los iones disueltos (28).

En el caso de la electrodiálisis reversible, se alternan periódicamente las polaridades de los electrodos de manera que los flujos de agua cambian temporalmente de sentido, pasando a recibir agua depurada aquellos conductos que transportaban el concentrado y viceversa. Este método se utiliza con el fin de eliminar el riesgo de formación de precipitados, incrustaciones y obstrucción de las membranas, ya que el cambio periódico del sentido del flujo contribuye a la limpieza de las membranas.

Así como existe un gran número de tipos de membranas, existe un gran número de configuraciones orientadas a cubrir diversas condiciones de depuración. La Figura 2 muestra las principales configuraciones de membrana. La más habitual es la configuración en cartuchos, donde las membranas se encuentran plegadas alrededor del colector formando sistemas muy compactos. Es común su uso con membranas de filtración y microfiltración e ideal para tratar aguas con una baja concentración de sólidos en suspensión.

Otra opción son las membranas en espiral, que se configuran a partir de un conjunto de láminas separadas entre sí por un soporte poroso que se enrolla alrededor de un tubo que actúa como colector. Generalmente son utilizadas con membranas de nanofiltración y de ósmosis inversa, presentando una buena relación coste-eficiencia y soportando grandes volúmenes de depuración.

Por otro lado, las membranas de forma tubular ubican las membranas, generalmente de ultrafiltración, en el interior de una carcasa rígida en forma de cilindro hueco. Gracias al diámetro del tubo de membrana, de 5 a 10 mm, disminuyen los problemas de

colmatación, siendo una configuración idónea para efluentes con una elevada concentración de sólidos en suspensión. De manera análoga pero disminuyendo el diámetro de partícula a 0,1 mm surge la configuración de fibra hueca, específica para aplicaciones de nanofiltración y ósmosis inversa en efluentes con una baja concentración en sólidos.

Por último, la configuración de placa y macro, similar a un filtro prensa, dispone las membranas sobre marcos separados por placas donde el agua discurre por el espacio entre las placas. Esta disposición es común cuando el efluente tiene una elevada viscosidad, generalmente provenientes de las industrias farmacéuticas y alimentarias (24).

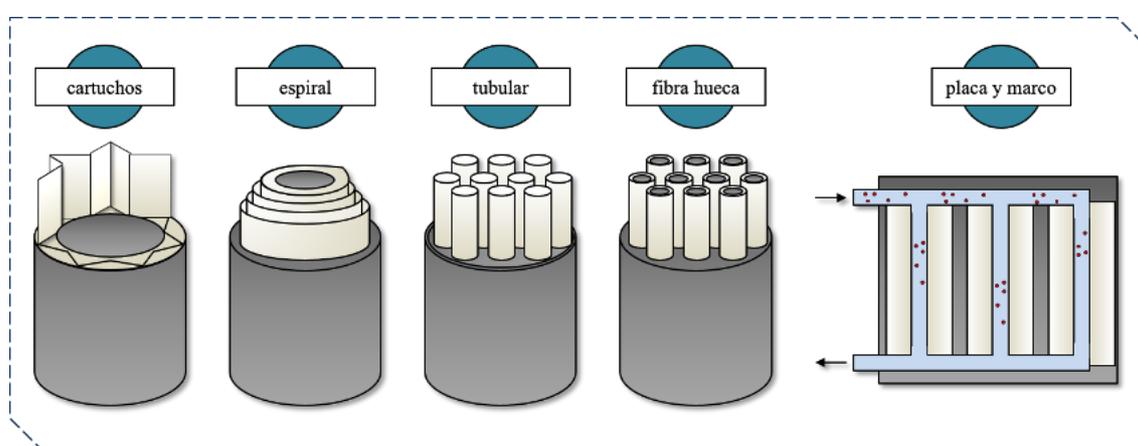


Figura 2. Diferentes configuraciones de membrana comercializadas para la depuración de aguas residuales.

1.3.2. Adsorción de contaminantes en EDARs

El proceso de adsorción es el más usado para el tratamiento de aguas residuales debido a su sencillez de diseño y aplicabilidad, cinética, eficacia y naturaleza universal. La adsorción se encuentra influenciada por una serie de parámetros como la temperatura, el pH de la disolución y la concentración inicial del adsorbato, haciendo necesario el pretratamiento de las aguas para su uso.

El proceso de adsorción puede ser endotérmico o exotérmico, dependiendo de la naturaleza del adsorbente. Si la cantidad de adsorción aumenta con la temperatura, se habla de un proceso endotérmico. Diversos autores coinciden en que el aumento de la temperatura provoca un aumento de la actividad superficial, así como de la tasa de difusión intrapartícula del adsorbato en los poros del adsorbente (29–31). Por otro lado, el proceso de adsorción se denomina exotérmico cuando se observa una disminución de

la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura. Esto puede atribuirse al hecho de que el aumento de la temperatura provoca una disminución de las fuerzas de adsorción entre las especies adsorbidas y los sitios activos en la superficie del adsorbente.

La variación del pH del agua a tratar puede provocar una disparidad en el grado de ionización del adsorbato y en las propiedades superficiales del adsorbente. En el caso de los CPs, un medio con pH ácido favorece la adsorción de CPs gracias a la no disociación de los mismos. Sin embargo, a un pH básico los porcentajes de adsorción de los CPs se muestran menores debido a su disociación y, por tanto, a la aparición de posibles repulsiones electrostáticas entre la carga superficial negativa del adsorbente y los aniones clorofenolato. Además, la competencia entre las especies iónicas de los CPs y los iones OH^- podría desempeñar un papel determinante en la reducción de la adsorción de los CPs (32).

De igual modo, la concentración inicial de analito en disolución y el tiempo de contacto tienen una gran influencia en el proceso de adsorción. Ambos suelen estudiarse conjuntamente a fin de establecer el tiempo de adsorción de equilibrio para diferentes concentraciones. En general, la adsorción de los CPs es rápida al comienzo del proceso decayendo paulatinamente hasta llegar al tiempo de equilibrio. Esto se debe a la disponibilidad de numerosos sitios activos vacantes en la etapa inicial del proceso, dando lugar a un gradiente de concentración creciente entre el adsorbato en la disolución y el adsorbato en el adsorbente. Después de un cierto tiempo, los sitios vacantes restantes comienzan a ser más inaccesibles debido a las fuerzas de repulsión que provocan los adsorbatos ya adsorbidos. Ello conduce a una adsorción lenta hasta la etapa de equilibrio dinámico en el que la tasa de adsorción en la superficie del adsorbente es la misma que la cantidad adsorbida por la misma superficie.

1.3.3. Nuevos materiales para el tratamiento de aguas

Diversos estudios realizados en las EDARs españolas a lo largo de los últimos años han demostrado la ineficacia de las mismas para hacer frente a la depuración de los CECs. Esta falta de depuración tiene asociada una serie de problemas, tanto de explotación, como de incumplimiento de las normativas vigentes en lo relativo a los vertidos de aguas depuradas a cauce público (Directiva 2018/840/CE) (10).

De entre los CECs observados cabe destacar los productos fitosanitarios como fuente no puntual de los CPs. Además, la etapa de cloración en el tratamiento de aguas

residuales también genera CPs, convirtiendo a las EDARs en fuentes potenciales de contaminación por CPs.

En la actualidad se ha enfocado este problema al desarrollo de nuevos procesos de tratamiento de aguas residuales junto a la introducción de nuevos materiales en dichos procesos. Cabe destacar el desarrollo de un lecho biológico activo para la eliminación de CPs a partir de su degradación y transformación abiótica y biótica. Sin embargo, su alto coste de operación, abaratado por los procesos de limpieza del lecho, ha contribuido a un mayor desarrollo de otras técnicas basadas en el proceso de adsorción (32).

De entre los nuevos materiales evaluados para el tratamiento de aguas industriales y residuales, el carbón activo ha sido el más popular. Se trata de un material carbonoso amorfo de alta porosidad, conocido por sus versátiles características superficiales y por una extensa área superficial interparticular (33). Ello ha supuesto que sea de los pocos materiales actualmente integrados en EDARs convencionales, tanto en el tratamiento terciario como secundario.

Relacionados con el carbón activo surge una batería de nuevos materiales carbonosos. El óxido de grafeno (GO) y el GO reducido (rGO) forman parte de este grupo. Estos materiales son sintetizados a partir de la oxidación/reducción controlada del grafeno, insoluble en agua, con el objetivo de formar sobre su superficie grupos alcohol, ácidos, grupos epoxi, etc. Con ello, se consigue trasladar las bondades en materia de adsorción del grafeno al medio acuoso, así como aumentar la selectividad del adsorbente a analitos polares. T. Soltani *et col.* emplearon un método ultrasónico en la síntesis de GO y rGO para su uso en la adsorción de CPs. A partir de los resultados obtenidos en estos estudios se pudo concluir que estos materiales preparados por un método alternativo presentan una mayor capacidad de adsorción que los mismos materiales sintetizados de manera convencional. Esto se debe a la mejora del área superficial generada a partir del tratamiento ultrasónico, obteniendo una matriz superior rica en electrones p, fundamentales en el mecanismo de adsorción del material (34).

Otro avance surge de la generación de diferentes estructuras mediante el enrollado de láminas de grafeno, como los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Del mismo modo ocurre con el progreso de nuevas síntesis capaces de generar nanofibras de carbono (CNF), nano carbono (NC), grafeno nanoporoso (NG) y carbono mesoporoso (CMK). Todos ellos fueron estudiados por S. Madannejad *et col.* para la adsorción del 4-clorofenol (4-CP) en agua. Entre estos materiales, el CMK (tamaño de poro entre 2 y 50 nm) ha mostrado

poseer la mayor capacidad de adsorción del 4-CP, en torno al 90% incluso después de tres ciclos de regeneración-reutilización (35).

A pesar de su popularidad y la alta eficiencia que presentan en la adsorción de CPs, los mecanismos específicos implicados en la adsorción de los CPs sobre materiales carbonosos aún no están suficientemente claros. Se han propuesto tres mecanismos: el mecanismo de interacción de dispersión π - π , el mecanismo de formación de enlaces de hidrógeno y el mecanismo del complejo donante-aceptor de electrones (36). En cuanto al mecanismo de adsorción del GO, se han propuesto diferentes mecanismos según el pH del medio. A pH ácidos y neutros se establece un mecanismo por enlace de hidrógeno, favorecido por el alto número de grupos funcionales que contiene el material, mientras que en medios básicos se establece una interacción π - π donante-aceptor de electrones (EDA). Este último mecanismo, aunque contrario al pensamiento inicial de repulsión de cargas entre la superficie activa y el CP desprotonado, es debido a la estructura de enlace π -deslocalizado y la naturaleza de los orbitales híbridos sp^2 de los materiales de grafeno, capaces de actuar como donantes de electrones π . Por su parte, los CPs con un anillo aromático y átomos de cloro en su estructura, son capaces de actuar como aceptor de electrones π (37).

No solo los materiales carbonosos han sido estudiados para la adsorción de CPs. Muchos de los nuevos materiales utilizados en las técnicas de preparación de muestra también han sido evaluados. Algunos ejemplos son los líquidos iónicos (ILs), los disolventes de punto eutéctico ultra bajo (DESs), las nanopartículas (NPs), las nanopartículas magnéticas (MNPs), los polímeros de impronta molecular (MIPs) y las redes metal-orgánicas (MOFs). Al mismo tiempo, otra corriente basada en el uso de materiales provenientes de fuentes renovables también ha suscitado la atención como potenciales materiales para la adsorción de CPs. Biopolímeros naturales como celulosa, quitina/quitosan, almidón, goma, alginato y pectina son los más prometedores debido a sus excelentes características estructurales, su abundante disponibilidad, su carácter no tóxico, su facilidad de modificación y su biocompatibilidad. La Tabla 4 muestra algunos ejemplos de adsorción de CPs haciendo uso de estos materiales, así como el uso de composites conformados por los mismos (38–44).

Tabla 4. Ejemplos representativos de aplicaciones de nuevos materiales para la adsorción de CPs.

Material (cantidad mg)	Tipo	Analitos (concentración mg·L ⁻¹)	Muestra	q _e ^a (mg·g ⁻¹)	Porcentaje de adsorción (%)	Técnica analítica	Ref.
βCD-BIMOTs-TDI ^b (20)	composite (PIL ^c - biopolímero)	2,4-DCP (100)	agua residual	29,5	83	UV/V ^d	(38)
mentol-timol (1:2) (2000)	HDSE ^c	2-CP, 3-CP, 2,4-DCP (100)	agua residual	-	96	HPLC- UV	(39)
NZVI-Ag ^f (25)	composite (NPs - biopolímero)	4-CP (100)	agua residual	-	95	HPLC- UV	(40)
MRGO ^g (300)	composite (GO - MNPs)	2-CP, 4-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP (250)	agua residual	75,0	99	HPLC- UV	(41)
silica - MIP (30)	composite (sílice - MIP)	2,4-DCP (3,26)	agua residual	3,07	61	UV/V ^d	(42)
Fe ₃ O ₄ -NH ₂ @MIL- 101(Cr) (1)	composite (MNPs - MOF)	2,4-DCP (10,0)	agua residual	-	87	UV/V ^d	(43)
quitosan (200)	biopolímero	PCP (100)	agua subterránea	49,9	53	HPLC- UV	(44)

^aCapacidad de adsorción en el equilibrio.^bbetacilodextrina - 1-bencilimidazol - diisocianato de tolueno.^cLíquido iónico polimérico.^dEspectrofotometría Ultravioleta - Visible.^eDisolvente hidrofóbico de punto eutéctico ultra bajo.^fNanopartículas bimetálicas cerivalentes de hierro y plata.^gÓxido de grafeno reducido magnético.

1.3.4. Regeneración de materiales adsorbentes

La regeneración de los adsorbentes consiste en restablecer la capacidad de adsorción del adsorbente saturado mediante la desorción de los contaminantes en su superficie. De los métodos más empleados por las EDARs para la regeneración del carbono activo caben destacar la regeneración térmica, biológica y química. La regeneración térmica, común en aplicaciones industriales, se basan en el flujo de CO₂ y/o vapor sobrecalentado dentro del lecho de carbono, lo que conduce a la formación de nuevos poros y/o al aumento de la estructura de los mismos. No obstante, este proceso presenta algunos inconvenientes como el alto coste, el elevado consumo de energía y el importante deterioro de la estructura de los poros (45). Por su parte, el proceso de regeneración biológica tiene una ventaja sobre otros procesos por ser económico. Sin embargo, es lento e implica que las especies adsorbidas sean totalmente biodegradables, lo que no es posible para muchos contaminantes de origen industrial. Es por ello que la regeneración con disolventes se considera la mejor alternativa. La regeneración química se realiza mediante la desorción o descomposición de los adsorbatos utilizando reactivos químicos específicos. Tradicionalmente se utilizan ácidos y álcalis para disolver las sustancias adsorbidas y restaurar la capacidad de adsorción. La eficacia de este método de regeneración depende principalmente de la solubilidad de los adsorbatos en los disolventes, así como de las interacciones entre la superficie del adsorbato y el adsorbente (32).

1.4. MOFs en membranas y aplicaciones

1.4.1. Redes metal-orgánicas (MOFs)

Las redes metal-orgánicas (MOFs) son una nueva clase de materiales con estructuras cristalinas porosas tridimensionales constituidas por dos tipos distintos de unidades secundarias (SBUs): centros metálicos (iones o *clusters*) y ligandos orgánicos (46). Los centros metálicos o SBUs inorgánicos ejercen el papel de nodos que definen la conectividad de la red, mientras que los ligandos orgánicos o SBUs orgánicos actúan como puentes determinando el número de nodos interconectados. Por lo tanto, las SBUs inorgánicas y orgánicas definen la disposición geométrica de la red, su tamaño de poro, morfología y distribución de canales (47). La Figura 3, muestra de manera general y esquemática la fabricación de estos materiales. La infinidad de posibles combinaciones de SBUs inorgánicas y orgánicas hace que el número de diferentes estructuras cristalinas

basadas en la química reticular con tamaños y entornos de poro específicos sea casi ilimitado; existiendo más de 75000 estructuras teóricas de MOFs actualmente registradas en la base de datos *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) (46).

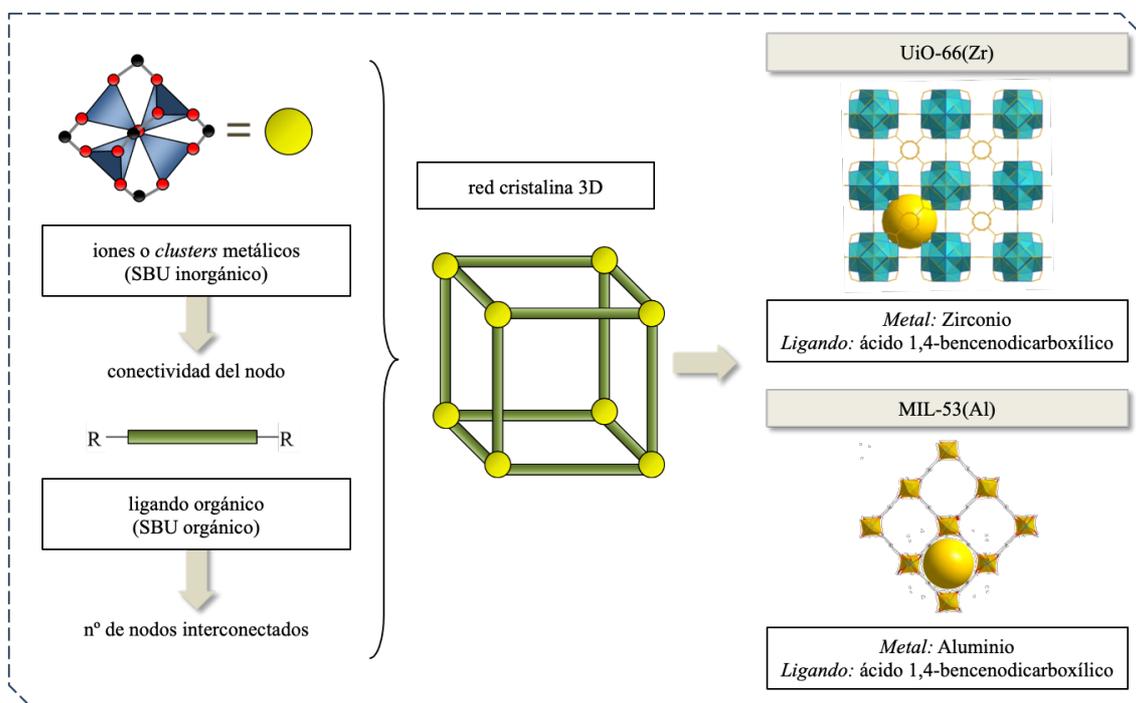


Figura 3. Esquema general de la generación de los MOFs junto con los acrónimos, estructuras, metales y ligandos de dos MOFs representativos.

El acrónimo fue establecido por uno de los investigadores pioneros en el campo, el Dr. Omar Yaghi (48). Sin embargo, en la actualidad no existe un consenso respecto a la nomenclatura de estos materiales, existiendo una amplia variedad de nomenclaturas y acrónimos para hacer referencia a los MOFs. Algunos acrónimos hacen alusión a los laboratorios o centros de investigación responsables de sus síntesis, como: UiO-Universidad de Oslo (49), DUT-Universidad Tecnológica de Dresden (50), CIM-Material de las Islas Canarias (51), entre otros. Por el contrario, otros acrónimos hacen referencia a la estructura o naturaleza de la red, como los ZIF-redes metal-orgánicas de imidazolio con estructura de zeolita (52).

Los MOFs exhiben una serie de propiedades generales excepcionales, lo cual los hace ser considerados por la comunidad científica como materiales cristalinos de diseño. Poseen las mayores áreas superficiales conocidas, con valores entre los 150 y los 7000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (53). También, poseen una elevada estabilidad térmica y mecánica, conservando su porosidad y carácter cristalino a altas temperaturas. Asimismo, cuentan con cavidades

y poros uniformes a escala nanométrica por lo que poseen densidades muy bajas y una alta capacidad de adsorción. Además de estas propiedades, los MOFs pueden ser fácilmente funcionalizados y sufrir modificaciones post-síntesis para modular sus poros, aumentando así la selectividad del material en procesos de adsorción (46).

Es por ello que han atraído el interés en los campos de catálisis (54), almacenamiento de gases (55), liberación de fármacos (*drug delivery*) (56) o en el desarrollo de técnicas de preparación de muestras.

1.4.2. Síntesis de MOFs

La estructura cristalina de los MOFs no depende únicamente de las SBUs seleccionadas. Los parámetros relacionados con las condiciones de síntesis, como la cantidad de cada precursor, disolventes, moduladores y el método de síntesis, también ejercen una influencia importante en la topología y morfología del MOF.

Pese a la complejidad que presentan las estructuras de los MOFs, los métodos de preparación utilizados para su síntesis siguen estrategias comunes para la obtención de estructuras cristalinas. Dichas estrategias guardan ciertas generalidades en común como el contacto estrecho entre los precursores de los SUBs y el empleo de moduladores sintéticos para controlar la velocidad de reacción en aras de controlar el ritmo del crecimiento de la red cristalina a fin de modular la disponibilidad de los espacios de coordinación.

Prestando atención a los tiempos de reacción necesarios para la formación de los MOFs, las técnicas empleadas pueden ser agrupadas por técnicas de tiempos de reacción largos y técnicas de tiempos de reacción más cortos, ambas representadas en la Figura 4.

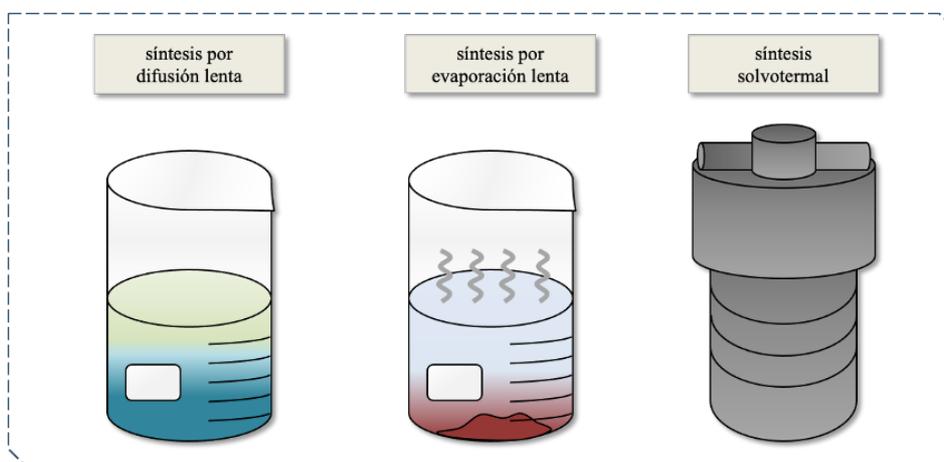


Figura 4. Esquema general de las principales síntesis para la preparación de MOFs.

La síntesis por difusión lenta y la síntesis por evaporación lenta requieren de un largo tiempo de reacción (días-semanas). La síntesis por difusión lenta, consiste en la preparación de dos disoluciones individuales que contienen cada una de ellas a uno de los precursores del MOF en condiciones favorables para la preparación de la red. Una vez preparadas ambas disoluciones se mezclan. Generalmente, la disolución de la sal metálica es añadida sobre la del ligando orgánico. Durante este proceso la sal metálica difunde lentamente formando los cristales en la interfaz de las dos disoluciones. En líneas generales, es recomendable que ambas disoluciones sean inmiscibles asegurando así una mejor definición de la interfaz metal-ligando (57).

La síntesis por evaporación lenta se basa en la utilización de una disolución saturada de la mezcla de los precursores. Esta disolución se somete a un proceso de calentamiento con el objetivo de eliminar lentamente el disolvente forzando la formación de los cristales. Normalmente se utilizan disolventes de bajo punto de ebullición para realizar la síntesis a temperatura ambiente. Sin embargo, en ocasiones la preparación de MOFs requiere un mayor aporte de energía para formar el cristal (47).

Dentro de las técnicas de reacción en tiempos cortos cabe destacar la síntesis solvotermal. Esta técnica es definida como un método rápido (generalmente menos de 24 h) y versátil, por lo que se trata del método más habitual en la síntesis de MOFs. El procedimiento consiste en mezclar una disolución de la sal metálica y una disolución del ligando orgánico junto a un modulador y el disolvente. La mezcla resultante se trasvasa a un sistema a volumen constante y bajo condiciones de presión y temperatura controladas. El sistema, normalmente una bomba de teflón que es introducida dentro de un autoclave de acero inoxidable, es sometido a un calentamiento en un intervalo de temperatura entre 80 – 300 °C. Esta temperatura dependerá principalmente del punto de ebullición del disolvente empleado para la síntesis (57).

Una de las desventajas que presenta la síntesis solvotermal es que suelen necesitar de disolventes tóxicos altamente polares para asegurar la solubilidad de los precursores como la N,N'-dimetilformamida (DMF). Este alto consumo de disolventes tóxicos hace que el procedimiento pueda ser considerado no sostenible. Es por ello que se han desarrollado otros procedimientos más respetuosos con el medio ambiente. Entre ellos destaca el uso de metodologías electroquímicas en la preparación de polvo de MOF a escala industrial, que permite un mayor control de las características de la red mediante un simple ajuste del voltaje (57). También destacan los procedimientos de síntesis asistida

por microondas que permiten disminuir los tiempos de síntesis (58) y la síntesis mecanoquímica que puede realizarse a temperatura ambiente y sin disolventes (59).

Tras su síntesis, los MOFs requieren de una etapa de lavado y activación; es decir, un procedimiento del vaciado de los poros de aquellos precursores químicos que no reaccionaron y del disolvente utilizado en la síntesis. Para ello, se siguen diversas estrategias como el calentamiento del MOF, la aplicación de vacío o la realización de un lavado con otro disolvente más pequeño y más fácil de eliminar que el disolvente de reacción (60). Esta etapa es crítica dado que un mal lavado y una mala activación del MOF harían que el material pierda parte de su capacidad de adsorción. Además, para MOFs de ultra alta porosidad, el vaciado de los poros por parte de las moléculas de disolvente puede generar un colapso en la estructura, inutilizando el material.

1.4.3. Membranas de matriz mixta basadas en MOFs

Las estructuras basadas exclusivamente en MOFs tienden a ser quebradizas. Esto, unido a un tamaño de cristal del orden de micras hace que la integración de los MOFs en dispositivos de adsorción no sea sencilla. Es por ello que la combinación de los MOFs con otros materiales a fin de generar dispositivos más resistentes ha marcado las tendencias actuales en sus aplicaciones. Entre las distintas opciones existentes destaca el uso de polímeros para formar membranas de matriz mixta (MMMs). A grandes rasgos, la síntesis de MMMs consiste en la combinación de un polímero flexible con un sólido rígido, obteniendo un nuevo material compuesto (*composite*) que exhibe propiedades de ambos materiales (61).

Los polímeros son materiales flexibles y maleables, comúnmente usados en membranas para el saneamiento de aguas residuales. Estos materiales presentan cierta selectividad consecuencia directa de su composición, así como de su estructura molecular. Además, existe una relación directa entre la selectividad del polímero y su permeabilidad, comúnmente definida como el límite superior de Robenson (62). Concretamente, los polímeros presentan una selectividad inversamente proporcional a su permeabilidad, existiendo polímeros con altos índices de selectividad, pero carentes de permeabilidad y viceversa. Es por ello que a partir de la incorporación de los MOFs en una matriz polimérica, es posible generar MMMs que mejoren la selectividad del polímero y la maleabilidad del MOF sin disminuir la permeabilidad de la membrana.

La preparación de MMMs puede realizarse siguiendo dos estrategias, representadas en la Figura 5. La estrategia más convencional y utilizada se basa en la mezcla física de

ambos materiales suspendidos en disolventes orgánicos volátiles, a fin de inducir su unión no covalente a través de uniones por enlace de hidrógeno, uniones por complejo de transferencia de carga (*stacking* π - π), etc (63). La otra estrategia se centra en obtener una mayor interacción entre los componentes de la membrana, uniendo el polímero y el MOF a través de enlaces covalentes formados de manera pre-sintética y/o post-sintética (64). Wang *et col.* desarrollaron MMMs basadas en enlaces covalentes MOF-polímero a través de reacciones de foto-polimerización post-sintéticas entre el UiO-66-NH₂(Zr) y metacrilato de butilo (BMA). Tras la caracterización del producto se observó que el MOF no se encontraba infiltrado en el polímero, sino que se encontraba unido a él de manera ordenada, favoreciendo las propiedades de la membrana (65).

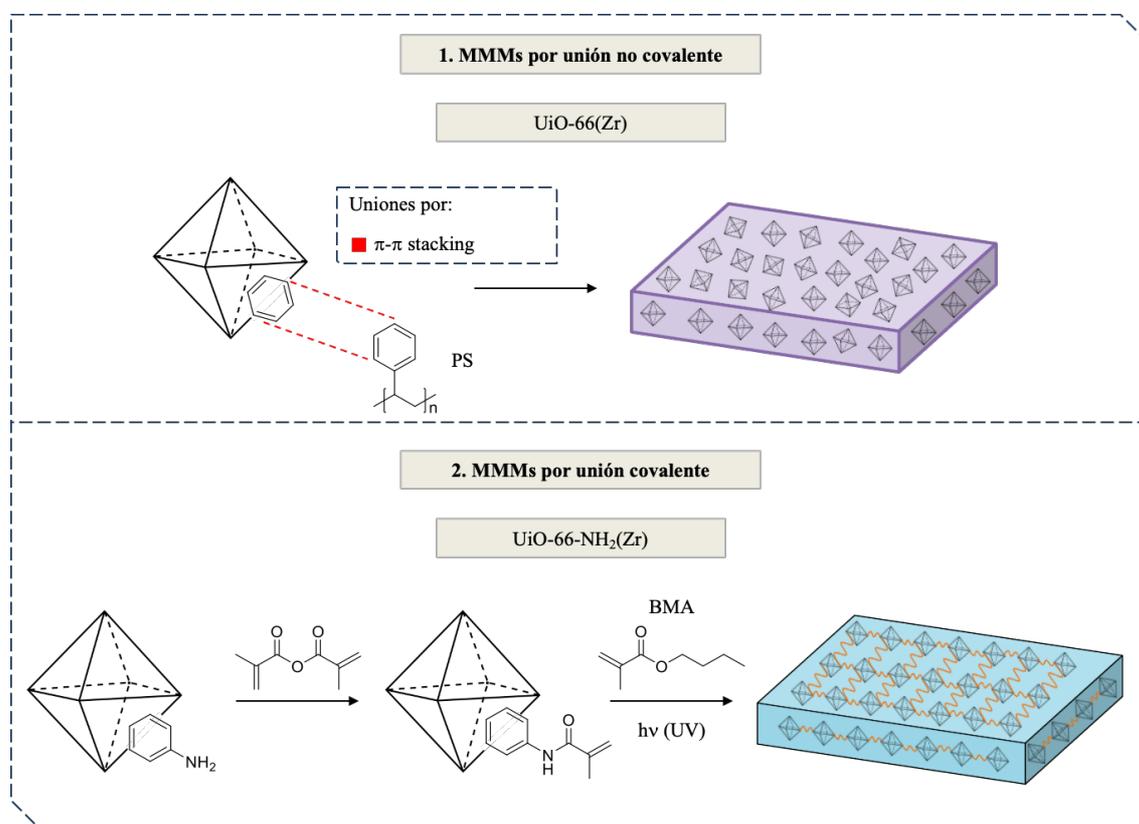


Figura 5. Estrategias generales para la integración de MOFs en matrices poliméricas.

Por tanto, la síntesis de MMMs requiere de una planificación previa con objeto de estudiar posibles interacciones entre las SBUs orgánicas del MOF y los grupos funcionales del polímero. De esta manera, es posible aumentar la selectividad de la red a partir de la disminución de defectos en la zona interfacial MOF-polímero (63). Otro elemento a estudiar previamente son las concentraciones iniciales de cada componente,

de cara a minimizar problemas asociados a la distribución y asimilación del MOF en el polímero. Las primeras investigaciones sobre MMMs basadas en MOFs se centraron en síntesis con concentraciones de MOF relativamente bajas, no superando el 40 % (p/p) a causa de la generación de defectos en la interfaz MOF-polímero. No fue hasta el año 2015, con las investigaciones de Cohen *et col.* que se describió la primera síntesis de MMMs con alta carga de MOF, en la que se utilizaba fluoruro de polivinilideno (PVDF) con una amplia variedad de MOFs y derivados funcionalizados, obteniendo MMMs con un 67% (p/p) mecánicamente estables (66). A partir de este estudio, los MOFs han tomado una mayor relevancia en la MMMs postergando al polímero a aglutinante.

1.4.4. Aplicaciones ambientales de MMM basadas en MOFs

La intensificación de la actividad humana y el rápido progreso de la industria moderna están afectando en gran medida a los métodos convencionales de depuración de aguas residuales. Es por ello que existe una creciente demanda en el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes. En los últimos años se ha producido un aumento significativo de las aplicaciones de MOFs en esta área, en su mayoría debido a su versatilidad a la hora de ser capaces de adsorber un gran número de contaminantes de diferente naturaleza. Esto es consecuencia de sus interesantes propiedades, logrando alcanzar una eficacia y eficiencia de adsorción superiores a los materiales actualmente empleados en depuración de aguas. La Tabla 5 recoge algunos ejemplos representativos del uso de MOFs para la adsorción de diversos contaminantes (67–75).

Entre los MOFs más empleados en la adsorción de metales destacan aquellos basados en zirconio (Zr). Debido a la fuerte unión Zr-O estos presentan una gran estabilidad en agua a diferentes rangos de pH. En el caso de la adsorción de arsénico en su forma de ion As^{5+} , destaca el uso del MOF-808(Zr), que a valores bajos de pH experimenta cierta carga en su superficie que favorece la adsorción de cationes (67). Asimismo, mencionar el UiO-66(Zr) y su capacidad de adsorber especies de arsénico a través de la formación de enlaces de coordinación Zr-O-As, mostrando valores de adsorción en el equilibrio (q_e) superiores al MOF-808(Zr) (68). La adsorción de iones de cromo también ha sido probada mediante MOFs de zirconio catiónicos. Chen *et col.* (69) emplearon el MOF ZJU-101(Zr) para la adsorción de aniones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, alcanzando valores de q_e de hasta $245 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, siendo este valor superior a las capacidades de adsorción de los materiales convencionales. Por último, destacar el uso de MOFs funcionalizados con

tiocianato (SCN^-) a fin de adsorber de manera selectiva iones Hg^{2+} . El SCN^- , que incluye el átomo de S químicamente blando y el átomo de N duro simultáneamente, ha sido considerado como un candidato ideal para la eliminación de mercurio, ya que el átomo de N puede coordinarse con un ion metálico duro, mientras que el átomo de S es accesible para los iones de metales pesados blandos (70).

En cuanto a la adsorción de moléculas orgánicas, algunos trabajos han enfocado los esfuerzos en la adsorción de tintes. Li *et col.* (71) realizaron una comparación entre los MOFs MIL-100(Fe) y MIL-100(Cr) para la adsorción del colorante naranja de metilo (MO). Ambas redes presentan una elevada superficie específica y estabilidad en agua. Sin embargo, el estudio concluyó con una mayor capacidad de adsorción por parte del MOF basado en Fe. En base a los resultados, se observó que el MO se retenía en el interior de los poros del MIL-100(Cr) a través de interacciones débiles con los centros metálicos produciéndose repulsiones que dificultan su adsorción. Asimismo, en la red de Cr se daba una adsorción competitiva entre el MO y el agua, contraria a la adsorción selectiva observada en el MIL-100(Fe). A posteriori, Li *et col.* (72) con la intención de postular la influencia de la superficie externa de los MOFs en la adsorción de moléculas de colorante, examinaron la capacidad de adsorción del MIL-125(Ti) y NH_2 -MIL-125(Ti) para el azul de metileno (MB). Los autores concluyeron que los grupos $-\text{NH}_2$ protonados desempeñaban un papel indispensable en el proceso de adsorción de los colorantes catiónicos.

Con el objetivo de eliminar aquellos CECs refractarios a los procesos de depuración de las EDARs, diversos investigadores han aplicado los MOFs para su adsorción selectiva. Jung *et col.* (73,74) centraron sus investigaciones en la adsorción de los fitosanitarios 2,4-D y ácido metil-cloro-fenoxipropiónico (MCP) mediante MIL-53(Al) y UiO-66(Zr), respectivamente. Los resultados desvelaron que el tamaño de poro de los diversos MOFs, junto a las interacciones, principalmente π - π *stacking* y electrostáticas, fueron cruciales para la adsorción de fitosanitarios con anillos aromáticos presentes de su estructura. A su vez, Hasan *et col.* (75) desarrollaron la aplicación del UiO-66(Zr) y sus derivados para la adsorción de productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs). En concreto, han reportado la adsorción del diclofenaco (DCF), fármaco miembro de la familia de los antiinflamatorios no esteroideos (AINE), empleando SO_3H -UiO-66(Zr). El estudio desveló que la presencia del ácido sulfónico en la red da lugar a un aumento de q_e gracias a que promueve nuevas interacciones basadas en la repulsión/atracción ácido-base.

Tabla 5. Ejemplos representativos de aplicaciones de MOFs para la eliminación de diversos contaminantes.

MOF [cantidad mg]	Contaminantes (concentración mg·L ⁻¹)	Muestra (volumen mL)	q _e (mg·g ⁻¹)	Porcentaje de adsorción (%)	Ciclos	Técnica analítica	Ref.
MOF-808(Zr) [10]	As ⁵⁺ (50,0)	agua residual industrial(50)	24,80	95	5	ICP-MS ^a	(67)
UiO-66(Zr) [25]			303,0	-	-	ICP-OES ^b	(68)
ZJU-101(Zr) [10]	Cr ₂ O ₇ ²⁻ (50,0)	agua residual industrial (20)	245,0	96	-	UV/V	(69)
FJI-H12(Co) [10]	Hg ²⁺ (10,0)	agua residual industrial(50)	439,8	86	-	ICP ^c	(70)
MIL-100(Fe) [10]	MO (30,0)	agua residual textil(50)	1045	85	-	UV/V	(71)
NH2-MIL-125(Ti) [40]	MB (300)	agua residual textil (50)	405,6	99	4	UV/V	(72)
MIL-53(Al) [5,0]	2,4-D (100)	agua residual agrícola(50)	556,0	-	3	UV/V	(73)
UiO-66(Zr) [2,0]	MCCP (1,00)	agua residual agrícola(20)	370,0	85	3	UV/V	(74)
SO ₃ H-UiO-66(Zr) [5,0]	DFC (30,0)	agua residual urbana (50)	189,0	94	-	UV/V	(75)

^aEspectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.

^bEspectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo.

^cPlasma de acoplamiento inductivo.

2. Objetivos

El conjunto de propiedades asociadas a los MOFs, los convierte en un material de alto interés para la adsorción de contaminantes presentes en medios acuosos. La incorporación de los MOFs en dispositivos a partir de diversas estrategias, facilita su manejo, regeneración y alarga su vida útil, aspectos fundamentales para su implantación en estrategias de descontaminación en las EDARs.

Por todo ello, en este Trabajo de Fin de Máster se propone el diseño y preparación de un novedoso dispositivo basado en papel de celulosa como soporte y el MOF UiO-66(Zr) como material extractante, y el PS como aglutinante. Para ello se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Realizar una revisión bibliográfica de las fuentes de contaminación de las aguas, sus principales contaminantes y la legislación que los regula, así como las técnicas y materiales convencionales utilizados en la eliminación de los mismos, con vistas de llevar a cabo la selección de los analitos de interés.
- Estudiar las características estructurales y propiedades físicas de los MOFs, junto con una revisión bibliográfica de sus aplicaciones en la adsorción de contaminantes para la selección del MOF a emplear en este estudio.
- Desarrollar y validar un método cromatográfico (HPLC-PDA) para la determinación de un grupo de contaminantes orgánicos dictados por la revisión bibliográfica.
- Preparar y caracterizar dispositivos de película delgada (*thin film*) basados en MMMs utilizando UiO-66(Zr) y poliestireno (PS), mediante inmersión o *dip coating*.
- Realizar estudios sobre la cinética y capacidad de adsorción de los dispositivos preparados con respecto a los analitos seleccionados.
- Realizar estudios preliminares sobre la capacidad de desorción de los dispositivos preparados con respecto a los analitos seleccionados.

Además, los objetivos generales que se pretenden alcanzar con la realización del Trabajo de Fin de Máster son:

- Un refinamiento en el manejo de bases de datos científicas a través de la búsqueda bibliográfica relacionada con el tema del proyecto a desarrollar.
- La aplicación de las enseñanzas asociadas a las materias cursadas durante el Máster para dar respuestas a problemas científicos y técnicos; enfatizando en la evaluación y caracterización de nuevos materiales.
- La integración del alumno en un equipo de investigación a fin de fomentar su aprendizaje autónomo, pensamiento crítico y científico, capacidad de resolución, creatividad y trabajo en equipo.

3. Experimental

En este apartado se incluyen los reactivos, disolventes, disoluciones y materiales empleados en la realización del presente trabajo. También, se describen los distintos aparatos, instrumentos y software utilizados durante el desarrollo de las experiencias de laboratorio y de análisis de datos. Además, se definen los procedimientos de síntesis, caracterización y separación cromatográfica llevados a cabo, así como el protocolo de limpieza.

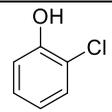
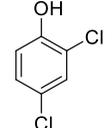
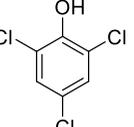
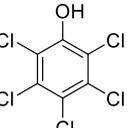
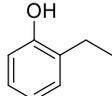
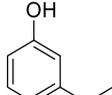
3.1. Reactivos, disolventes y disoluciones

Los seis fenoles utilizados en el presente trabajo, sus estructuras y principales propiedades físico-químicas se muestran en la Tabla 6. 2-Clorofenol (2-CP) ($\geq 98\%$), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) ($\geq 98\%$), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) ($\geq 98\%$) y pentaclorofenol (PCP) ($\geq 98\%$) fueron suministrados por Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemania), mientras que el 2-etilfenol (2-EtP) (99,5 %) y 3-etilfenol (3-EtP) (97,5 %) fueron suministrados por Dr. Ehrenstorfer GmbHTM (Augsburgo, Alemania).

Para la síntesis del UiO-66(Zr) y el poliestireno (PS), así como para la preparación de dispositivos *thin film* basados en MMMs, se utilizó tetracloruro de zirconio (98 %), ácido tereftálico (H₂-BDC) (98 %), estireno ($\geq 99\%$), polivinilpirrolidona (PVP), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) (98 %) y papel de celulosa, todos adquiridos en Sigma-Aldrich. Respecto a los disolventes y moduladores empleados, estos fueron *N,N*-dimetilformamida (DMF) ($\geq 99,5\%$, Merck, Darmstadt, Alemania), etanol (grado HPLC, $\geq 99,8\%$, PanReac AppliChem, Barcelona, España), cloroformo (grado HPLC, 99,38 %, Scharlau, Barcelona, España), ácido clorhídrico (37 %, Sigma-Aldrich) y agua ultrapura. Este agua ultrapura ($18,2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) se obtuvo con un sistema de purificación de agua Milli-Q con gradiente A10 MilliPore (Watford, UK).

Para la preparación de las fases móviles cromatográficas, se empleó agua ultrapura y acetonitrilo (grado HPLC), proveniente de Sigma-Aldrich. Por su parte, el ácido acético empleado como acidificante a 0,1 % (v/v) en la fase móvil acuosa fue suministrado por Merck.

Tabla 6. Fórmulas, estructuras químicas y principales propiedades físico-químicas de los analitos estudiados. Datos obtenidos en la base de datos ILO International Chemical Safety Cards (16).

Analito (abreviatura)	Fórmula molecular	Estructura	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	pKa	log K _{ow} ^a	Solubilidad en agua (g·L ⁻¹)	Concentración ^b (mg·L ⁻¹)	λ máxima absorción (nm)
2-clorofenol (2-CP)	C ₆ H ₅ ClO		128,56	8,52	2,12	28,5	1411	273
2,4-diclorofenol (2,4-DCP)	C ₆ H ₄ Cl ₂ O		163,00	7,89	3,06	4,50	1215	284
2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP)	C ₆ H ₃ Cl ₃ O		197,45	6,23	3,69	0,80	1705	289
pentaclorofenol (PCP)	C ₆ HCl ₅ O		266,34	4,70	5,12	0,01	1420	302
2-etilfenol (2-EtP)	C ₈ H ₁₀ O		122,16	10,2	2,47	5,34	2000	270
3-etilfenol (3-EtP)	C ₈ H ₁₀ O		122,16	9,90	2,40	3,34	2000	267

^aLogaritmo del coeficiente de reparto octanol/agua a 25 °C.

^bConcentración de las disoluciones estándar individuales.

Para el método cromatográfico HPLC-PDA, se prepararon disoluciones estándar individuales de cada uno de los analitos en metanol, con concentraciones comprendidas entre 1215 y 2000 mg·L⁻¹, tal y como se muestra en la Tabla 6. A partir de ellas, se preparó una disolución estándar intermedia por dilución con metanol y conteniendo 10 mg·L⁻¹ de cada uno de los analitos. Todas las disoluciones estándar fueron conservadas en el congelador a -10 °C y protegidas de la luz.

A partir de la disolución intermedia, se prepararon diversas disoluciones acuosas de trabajo. El disolvente en todos los casos fue una disolución reguladora acético/acetato 0,1 M y de pH = 3,6 que se obtuvo a partir de acetato sódico (99,5 %, Scharlau) y ácido acético. Para la curva de calibración del método cromatográfico, el rango de concentraciones de las disoluciones de trabajo varió según el analito, estando comprendido entre 0,080 y 1,2 mg L⁻¹. En los ensayos realizados para la optimización de los dispositivos *thin film*, se utilizó como disolución de trabajo un volumen de 10 mL de disolución reguladora que contenía 0,5 mg·L⁻¹ de cada uno de los analitos. En cuanto a los estudios cinéticos de adsorción, se prepararon disoluciones de trabajo de 10 mL con una concentración de 10 mg·L⁻¹. Además, se preparó una disolución de similar concentración, pero conteniendo únicamente 2,4,6-TCP.

3.2. Materiales

El material de laboratorio empleado en las síntesis y posterior lavado de los materiales sintetizados incluyó probetas de vidrio de 10 mL, 50 mL y 250 mL, una botella Schott de 250 mL de capacidad de la marca DURAN[®], dos tubos Schlenk de la marca Witeg Germany (Wertheim, Alemania) y tubos de centrifuga de 15 mL de Pyrex[®] (Staffordshire, UK).

Para la preparación y uso de los dispositivos de película delgada, se emplearon viales transparentes de 20 mL de capacidad, suministrados por Thermo Scientific (Ventaa, Finlandia), barritas agitadoras de 15 × 4,5 mm, suministradas por Sigma-Aldrich, tubos de centrifuga tipo falcon de 50 mL, adquiridos en VWR[™] (Mississauga, Canadá), jeringas de plástico de 5 mL de la marca BD Discardit[™] II y filtros de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con un tamaño de poro de 0,2 μm y un diámetro de 13 mm, suministrados por Whatman[™] (Buckinghamshire, UK).

3.3. Aparatos e instrumentos

Las micropipetas usadas en el presente trabajo, con volúmenes de 0,5-10 μL , 10-100 μL , 100-1000 μL , 1000-5000 μL y 1-5 mL, fueron suministradas por Eppendorf Research® (Hamburgo, Alemania). Se utilizó una balanza analítica Sartorius (Madrid, España) modelo BP210S con una precisión de 0,1 mg.

Durante la síntesis del UiO-66(Zr), se empleó un baño de ultrasonidos Branson Ultrasonics™ serie CXPB y una estufa J.P. Selecta modelo Conterm tipo Poupinel con temperatura regulable. Respecto a la síntesis del PS, se usó una placa calefactora con agitación magnética acoplada RCT basic de IKA®WERKE (Staufen, Alemania) y una sonda térmica J.P. Selecta (Barcelona, España) para el control de la temperatura. En cuanto al lavado de los materiales sintetizados, fue necesario el uso de un sistema de agitación vórtex Reax Top de Heidolph™ (Schwabach, Alemania) y una centrífuga Eppendorf™ 5702/R A-4-38 equipada con un rotor de 13,7 cm de diámetro (Hamburgo, Alemania). Para la preparación de los dispositivos *thin film* basados en papel, además del baño de ultrasonidos y la placa calefactora, se empleó un secador con corriente de aire de la marca LOSDI®.

Se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) compuesto por un sistema de bombas binarias Varian ProStar 230 y un automuestreador Varian ProStar 410 (Palo Alto, CA, EEUU) con válvula de inyección de 6 vías VICI® (Houston, TX, EEUU) equipada con un *loop* de inyección de 20 μL suministrado por Supelco (Bellefonte, PA, EEUU). El sistema de detección fue de fotodiodos en línea (PDA) 996 Waters™, fijándose la longitud de onda de cuantificación a 270 nm para 2-CP, 2-EtP y 3-EtP, 284,3 nm para 2,4-DCP, 290 nm para 2,4,6-TCP y 300 nm para PCP. La columna cromatográfica empleada fue una ACE UltraCore™ 5 Super C₁₈ (150 mm \times 4,6 mm, 5 μm), suministrada por Symta (Madrid, España).

Todos los ensayos de adsorción y desorción fueron llevados a cabo dentro de un agitador de incubación IKA®WERKE modelo KS 3000 i control.

La caracterización estructural de los materiales y dispositivos generados durante el presente trabajo se realizó por difracción de Rayos X (DRX) haciendo uso de un difractor PANalytical (Eindhoven, Países Bajos). También, se realizaron medidas de espectroscopía infrarroja (IR) utilizando el espectrómetro IFS 66/S de Bruker (Billerica, MA, EEUU). Estos equipos se encuentran en el Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna (SEGAI). Por su parte, la caracterización

morfológica de los dispositivos *thin film* se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) haciendo uso de un microscopio JEOL JSM 6400 (Tokio, Japón) ubicado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (ICTS) (Madrid, España).

3.4. Software

El software vinculado al equipo cromatográfico empleado fue Star Chromatography Workstation (Varian, Inc., versión 6.20). A su vez, para la integración y análisis de los cromatogramas obtenidos, se empleó el software Empower (Waters).

En cuanto al tratamiento de los datos se utilizó Microsoft Office Excel 2010 (versión 14.0.756.1000) y Sigmaplot (versión 14.0).

Los patrones de difracción de Rayos X se obtuvieron de la base de datos *Cambridge Crystallographic Data Base* (76). Para la representación de moléculas orgánicas se empleó el programa ChemDraw (versión 18.0.0.231). La estructura del MOF UiO-66(Zr) fue diseñada empleando el programa Diamond (versión 4.4.0).

3.5. Protocolo de limpieza

Todo el material de vidrio empleado en las diferentes etapas de la parte experimental del presente trabajo se sometió al siguiente protocolo de limpieza: (1) lavado con abundante agua y jabón, (2) lavado con agua, (3) inmersión del material en una mezcla ácida $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:10) entre 3 y 24 h y (4) lavado con abundante agua desionizada un mínimo de 3 veces. El material no volumétrico se sometió a una etapa extra de tratamiento térmico en mufla a 550 °C durante 3 h para eliminar posibles restos de materia orgánica.

Para la limpieza del material de plástico y metal se sigue un protocolo más sencillo, que consistió únicamente en realizar de forma sucesiva las etapas (1), (2) y (4) anteriormente descritas. Antes de su uso, todo el material debía encontrarse totalmente seco independientemente de su naturaleza.

3.6. Procedimiento experimental

3.6.1. Síntesis solvotermal del UiO-66(Zr)

La síntesis del UiO-66(Zr) está basada en el procedimiento descrito por Katz *et col.* (77). En primer lugar, se disolvieron 1,5 g de ZrCl_4 en 120 mL de DMF en una botella Schott. De manera paralela, se disolvieron 1,5 g del ligando $\text{H}_2\text{-BDC}$ en un vaso de

precipitado usando 58 mL de DMF. Seguidamente, se añadieron lentamente 12 mL de HCl concentrado. Tras la total disolución del ligando en la disolución ácida de DMF, esta se añadió sobre la disolución de la sal de zirconio en la botella Schott y se hizo reaccionar en una estufa a 120 °C durante 24 h. Transcurrido este tiempo y una vez atemperado, el material resultante se aisló por centrifugación ($1225 \times g$ durante 10 min). A continuación, se realizaron lavados del MOF con DMF durante 24 h y con metanol durante otras 24 h. Finalmente, el producto se secó a 110 °C por un tiempo de 24 h. Para la activación del UiO-66(Zr), fue necesario llevar a cabo un secado final a vacío a 120 °C durante 24 h en un tubo Schlenk.

3.6.2. Síntesis del poliestireno

La síntesis del PS está basada en los procedimientos descritos por H. Zhu *et col.* (78) y M. Yu *et col.* (79) con ligeras modificaciones. Primero, se dispusieron 0,6 g del coestabilizador PVP y una barrita agitadora en un tubo Schlenk. Luego, se añadieron 40 mL de una mezcla etanol:agua (EtOH:H₂O; 80:20) y 2 mL de estireno. El oxígeno de la disolución se eliminó borboteando una corriente de nitrógeno durante 30 min. Mientras, en un vaso de precipitado se disolvieron 0,05 g del fotorreactivo AIBN en 10 mL de la mezcla EtOH:H₂O. Transcurridos los 30 min, se adicionó la disolución de AIBN al tubo Schlenk y se hizo reaccionar en atmósfera inerte durante 24 h a 70 °C y bajo agitación constante. Transcurrido este tiempo, el PS resultante se aisló por centrifugación ($1225 \times g$ durante 5 min). Por último, el PS se lavó 3 veces con la mezcla EtOH:H₂O.

3.6.3. Preparación de dispositivos *thin film*

Los dispositivos de película delgada (*thin films*, TF) utilizados en el presente trabajo se prepararon a partir del método de recubrimiento por inmersión, más conocido como *dip-coating* (80). El método consiste en sumergir un soporte en una suspensión coloidal de alta viscosidad que contiene el material extractante (en este caso la mezcla de MOF y PS). Los aspectos más importantes para preparar este tipo de dispositivos son: la selección del soporte y sus dimensiones, el tipo de secado a llevar a cabo, la preparación de distintas disoluciones poliméricas de MOF y la optimización del procedimiento de recubrimiento. A continuación, se detallan estos aspectos.

3.6.3.1. Acondicionamiento del soporte

El soporte empleado en la preparación de *thin films* fue papel de celulosa. A partir de las hojas de papel de celulosa comercial, se recortó el soporte de forma rectangular con unas dimensiones de 2 cm × 1,5 cm (largo × ancho). Dichas dimensiones tuvieron en cuenta el espacio extra para la manipulación del soporte durante los procedimientos de inmersión y secado. Previo al método de *dip-coating*, el soporte fue sumergido en agua durante 30 s y secado a temperatura ambiente durante 12 h con el fin de solucionar los problemas ocasionados por el mecanizado que sufre el papel comercial. Una vez seco, se sumergió 30 s en cloroformo y se volvió a secar a temperatura ambiente durante 10 min para que el soporte adquiriera una mayor afinidad con el disolvente de la suspensión del MOF en el PS (81).

3.6.3.2. Preparación de la suspensión polimérica de MOF

La suspensión de MOF en el PS se denomina comúnmente “tinta”. En primer lugar, se pesaron 300 mg de PS y se disolvieron en 10 mL de cloroformo con ayuda de agitación constante, obteniendo una disolución translúcida de alta viscosidad al 3 % (p/v) de PS. A continuación, se pesaron 52,9 – 465 mg de UiO-66(Zr) y se añadieron a la disolución de PS. La cantidad de MOF a utilizar dependerá del porcentaje de MOF con respecto al PS que se desee obtener en el recubrimiento, tal y como se indica en la Tabla 7. La suspensión final de tinta se sometió a ultrasonidos durante 5 min para lograr la correcta dispersión del MOF.

Tabla 7. Cantidades de los reactivos para la preparación de tintas (suspensión de MOF en PS) en base al porcentaje en peso de MOF.

Porcentaje de MOF en la tinta (%)	Volumen de cloroformo (mL)	Masa de PS (mg)	Masa de MOF (mg)
0	10	300	-
15	10	300	52,9
30	10	300	129
45	10	300	245
60	10	300	450

3.6.3.3. Recubrimiento del soporte por dip-coating

El soporte de papel acondicionado se sumergió verticalmente en la tinta durante 20 s. Pasados 10 s, la cara del soporte enfrentada al remolino generado por la agitación se intercambió para que ambas caras se recubrieran. Tras la inmersión, el papel se sometió a un proceso de secado con aire caliente durante 15 s. Luego, se sumergió en acetona otros 10 s con el objetivo de endurecer la fase del PS y fijar el UiO-66(Zr) sobre el soporte. A continuación, el dispositivo recubierto se secó con aire caliente durante 15 s, cerrando así el primer ciclo de deposición. Este procedimiento se repitió un total de 8 veces cambiando la dirección de inmersión después de cada deposición, obteniendo así el dispositivo *thin film* para TF-SPME.

Por último y previo a su utilización, el dispositivo se sometió a un proceso de limpieza basado en la inmersión de la *thin film* en agua ultrapura durante 1 h bajo agitación. La Figura 6 muestra un esquema del procedimiento de recubrimiento del soporte mediante *dip-coating*.

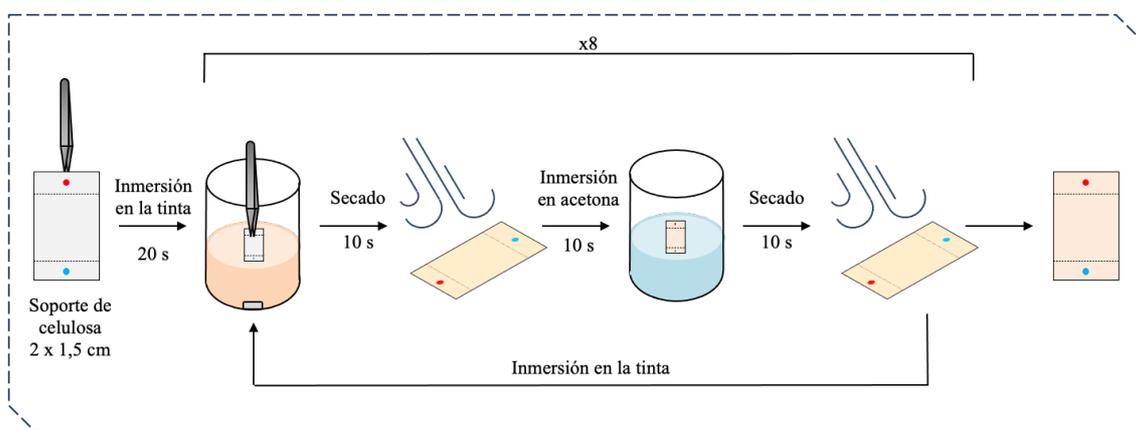


Figura 6. Esquema global de recubrimiento por el método de dip-coating para la preparación de thin films.

3.6.4. Separación y determinación de fenoles por HPLC-PDA

Para la separación cromatográfica de los analitos, se empleó el modo de inyección a *loop* lleno, con un protocolo de 1 lavado de la jeringa con ACN, previo a cada inyección y una fase móvil constituida por ACN y agua ultrapura acidificada con ácido acético al 0,1 % (v/v) a un flujo constante de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. El gradiente de elución empleado para la separación cromatográfica comenzó con un 35 % (v/v) de ACN hasta alcanzar el 42 % (v/v) en 4,5 min. Seguidamente, el porcentaje se incrementó hasta el 100 % (v/v) en 13,5

min, manteniéndose en condiciones isocráticas durante 4 min adicionales. De esta forma, se consigue una separación cromatográfica de los analitos en 18 min. Transcurrido dicho tiempo, se empleó un gradiente de elución lineal para volver a las condiciones iniciales en 8 min, volviéndose a mantener en condiciones isocráticas otros 5 min.

Además, se fijaron las siguientes longitudes de onda en el PDA: 270 nm para 2-CP, 2-EtP y 3-EtP; 284 nm para 2,4-DCP, 290 nm para 2,4,6-TCP y 300 nm para PCP.

3.6.5. Estudios de adsorción de los dispositivos *thin film*

Se realizaron diversos estudios de adsorción de los distintos dispositivos de *thin film* preparados. Para cada experiencia, se usó una disolución acuosa de 10 mL de la reguladora acético/acetato que contenía $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de los analitos (apartado 3.1). Antes de cada experiencia, se tomó una alícuota de 1 mL de disolución y se inyectó en el cromatógrafo con el fin de determinar la concentración inicial de analito (C_0). Seguidamente, se introdujo el dispositivo *thin film* en el tubo de la muestra y se dispuso en un agitador a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 225 rpm de agitación durante 24 h. Pasado este tiempo, se tomó otra alícuota de 1 mL, se filtró con un filtro de jeringa y se inyectó en el cromatógrafo para determinar la concentración de analito en el sobrenadante (C_f). Los resultados obtenidos se expresaron como porcentaje de adsorción según la Ecuación (1):

$$\% \text{ adsorción} = \frac{C_f}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

3.6.5.1. Estudio del efecto de la cantidad de MOF en el dispositivo *thin film*

Para evaluar el efecto de la cantidad de UiO-66(Zr) en la adsorción de los analitos, las experiencias anteriormente descritas se realizaron con 15 dispositivos *thin film* preparados a partir de 5 tintas con distinto porcentaje de MOF en peso (Tabla 7). El estudio se realizó por triplicado.

3.6.5.2. Estudio del efecto del número de deposiciones

Para evaluar el efecto del número de deposiciones en la adsorción de los analitos, se realizaron las experiencias descritas en el apartado 3.6.5 con 15 dispositivos *thin film* preparados a partir de una misma tinta con un porcentaje de UiO-66(Zr) del 45% (p/p) y variando el número de ciclos de deposición de 0 a 8. Las experiencias fueron realizadas por triplicado.

3.6.5.3. Estudio de la cinética de adsorción

Para este estudio dinámico, se prepararon 2 dispositivos *thin film* partiendo de una misma tinta al 45% (p/p) de UiO-66(Zr) y con un total de 4 ciclos de deposición. Las experiencias se basaron en la toma de 12 alícuotas de 0,1 μL del sobrenadante a lo largo de 24 h. Cada alícuota tomada a diferentes tiempos, fue diluida con 0,9 μL de la disolución reguladora acético/acetato, filtrada e inyectada en el cromatógrafo. En este caso, se emplearon dos disoluciones de partida con diferente concentración. La primera contenía todos los analitos a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la segunda únicamente el 2,4,6-TCP (apartado 3.1.). Los resultados obtenidos se expresan como capacidad de adsorción (mg de adsorbato $\cdot\text{g}^{-1}$ de adsorbente) según la Ecuación (2):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \cdot V \quad \text{Ecuación (2)}$$

donde C_t es la concentración del analito a cualquier tiempo, V es el volumen de la muestra (L) y W es la masa del adsorbente (g), en este caso, la cantidad de MOF depositado en los dispositivos preparados.

3.6.6. Estudio de desorción

Durante esta experiencia, se tomaron 3 dispositivos *thin film* al 45% (p/p) de MOF y con 4 ciclos de deposición utilizados en los estudios anteriores. Para estudiar la influencia del tipo de disolvente en la desorción, los dispositivos *thin film* se introdujeron en 5 mL de ACN, MeOH o acetona y se incubaron a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 225 rpm de agitación durante 24 h. Pasado este tiempo, se tomó una alícuota de 1 mL, se filtró y se inyectó en el cromatógrafo, determinando así la concentración de analito extraído por el dispositivo y recuperado en el disolvente orgánico correspondiente ($C_{\text{ext/des}}$). El porcentaje de extracción/desorción se calculó de acuerdo con la Ecuación (3):

$$\% \text{ extracción/desorción} = \frac{C_{\text{ext/des}}}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación (3)}$$

4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis y caracterización de los componentes de la MMM

4.1.1. Síntesis y caracterización del UiO-66(Zr)

El MOF UiO-66(Zr) se sintetizó según el procedimiento descrito en el apartado 3.6.1 de la sección experimental. La Figura 7 muestra la reacción de formación de este MOF.

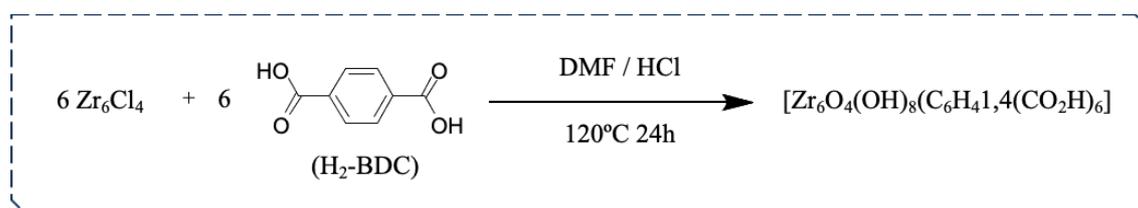


Figura 7. Reacción de síntesis del UiO-66(Zr).

El UiO-66(Zr) se sintetiza a partir del clúster $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$, coordinado por los grupos carboxilato del ligando BDC y cuyo número de coordinación es 12. La tendencia de los reactivos a formar agregados con una cinética descontrolada requiere del uso de HCl como modulador de la síntesis. El HCl establece interacciones lábiles con el clúster al mismo tiempo que el BDC, originando la formación del MOF de manera más controlada como consecuencia del reparto de interacciones. Sin embargo, el uso de moduladores también implica la aparición de subproductos no deseados, siendo necesaria la introducción de una etapa de lavado ya descrita en la sección 3.

Con la finalidad de comprobar la correcta síntesis del UiO-66(Zr), se obtuvo su difractograma de polvo y se comparó con el teórico (76). En la Figura 8 se observa que existe un alto grado de concordancia entre ambos difractogramas verificando la correcta formación del MOF.

Las propiedades del UiO-66(Zr) descritas en distintas fuentes bibliográficas indican que es un material adecuado para su utilización en dispositivos de extracción, incluidos los dispositivos *thin film*. En relación con su sistema cristalino cúbico, presenta el grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ y un tamaño de celda entre 21,0–23,0 Å (82), condicionado por el tamaño de su ligando. Posee una alta estabilidad térmica, entre 500 y 600 °C (83), lo que supone una ventaja para su uso en procedimientos analíticos que requieran del empleo de altas temperaturas como, por ejemplo, la desorción térmica. En lo relativo a los parámetros

obtenidos de estudios de adsorción de nitrógeno (BET), cuenta con un área superficial específica notable, entre 700 y 1400 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (S_{BET}) y un volumen de poro alrededor de 0,8 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (77), superior al de otros MOF basados en clústeres de zirconio. A estas propiedades se le une una alta estabilidad química y un tamaño de partícula modulable, entre 0,2 y 1 μm (84). Además, este MOF permite realizar modificaciones en su estructura y propiedades mediante la introducción de distintos grupos funcionales en el ligando orgánico. Un ejemplo es el uso de grupos polares como el $-\text{NH}_2$ y $-\text{NO}_2$ en la estructura del MOF con el fin de aumentar la especificidad frente a ciertos analitos en medios acuosos (46). Esta propiedad es interesante para el desarrollo de métodos de extracción selectivos basados en dispositivos *thin film*.

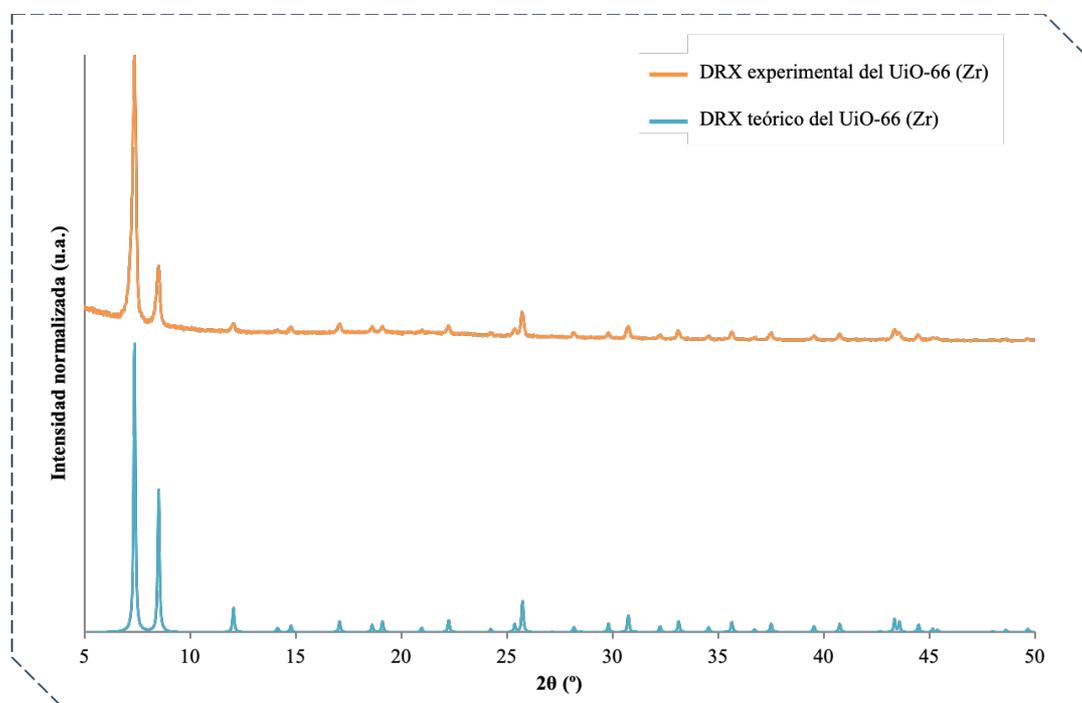


Figura 8. Comparación de los difractogramas de polvo teórico y experimental normalizados del UiO-66 (Zr).

4.1.2. Síntesis y caracterización del PS

El PS se sintetizó según el procedimiento descrito en el apartado 3.6.2 de la sección experimental. La Figura 9 muestra la reacción de formación del polímero.

El PS se sintetiza a partir de una reacción por radicales libres propiciados por el fotoiniciador AIBN. En este procedimiento, el PVP participa como estabilizador, facilitando la dispersión del estireno. Además, en las etapas posteriores de preparación

del dispositivo *thin film*, el PVP aún presente en el PS es capaz de interactuar por enlaces de hidrógeno con el UiO-66(Zr) (78). De esta forma, favorece la generación de una membrana de matriz mixta (MMM) entre MOF y polímero por unión no covalente.

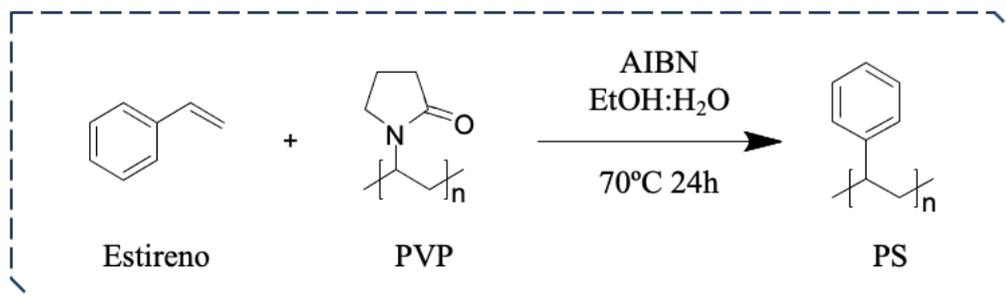


Figura 9. Reacción de síntesis del PS.

Se utilizó el espectro FTIR para registrar la estructura del PS sintetizado. Como se muestra en la Figura 10, las bandas obtenidas a 3021, 1575, 1490, 1448, 748, 694 cm^{-1} , corresponden a los picos de absorción característicos del grupo fenilo, mientras que los picos a 2910 y 2840 cm^{-1} pueden atribuirse a los grupos CH₂ y CH de la cadena principal del PS. En cuanto a las bandas a 1594 cm^{-1} y 1294 cm^{-1} , se atribuyen a la vibración de estiramiento C=O y a la vibración de estiramiento C-N del anillo de pirrolidona presente en el PVP, indicando su presencia en el PS (79).

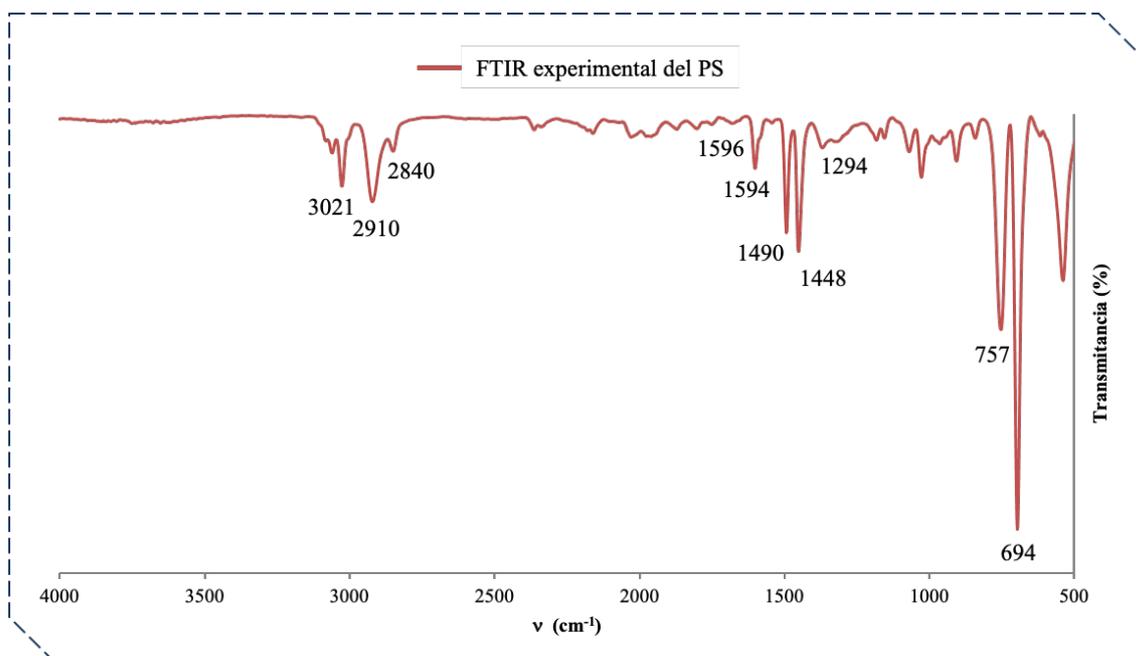


Figura 10. Espectro FTIR del PS sintetizado por co-polimerización con PVP.

Se escogió el PS como componente de la MMM debido a su bajo coste, fácil maleabilidad y su capacidad de integrar cristales de UiO-66(Zr) del orden de micras en la superficie del soporte sin alterar las propiedades del MOF. Asimismo y en aras de mejorar la versatilidad de los reactivos para la MMM, se optó por la fabricación del polímero en el laboratorio, observable en la incorporación del PVP a la mezcla.

4.2. Optimización y validación del método cromatográfico

Con el objetivo de alcanzar una adecuada separación cromatográfica de los 6 analitos seleccionados, se optimizaron las condiciones cromatográficas del método HPLC-PDA. Se realizaron varias pruebas con diferentes gradientes de elución, así como en condiciones isocráticas, hasta alcanzar las condiciones óptimas de flujo y gradiente, señaladas previamente en el apartado 3.6.4. Asimismo, las experiencias de optimización se llevaron a cabo con disoluciones acuosas de la disolución reguladora acético/acetato a pH 3,2 para maximizar la señal analítica. En la Figura 11, se muestra un cromatograma representativo obtenido tras inyección de un estándar de $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en las condiciones óptimas. Además, en el cromatograma se muestran las diferentes longitudes de onda seleccionadas en el PDA para la correcta cuantificación de los analitos. En cuanto al orden de elución, este siguió el orden decreciente de polaridades de los analitos y de acuerdo a sus coeficientes de reparto octanol/agua a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabla 6).

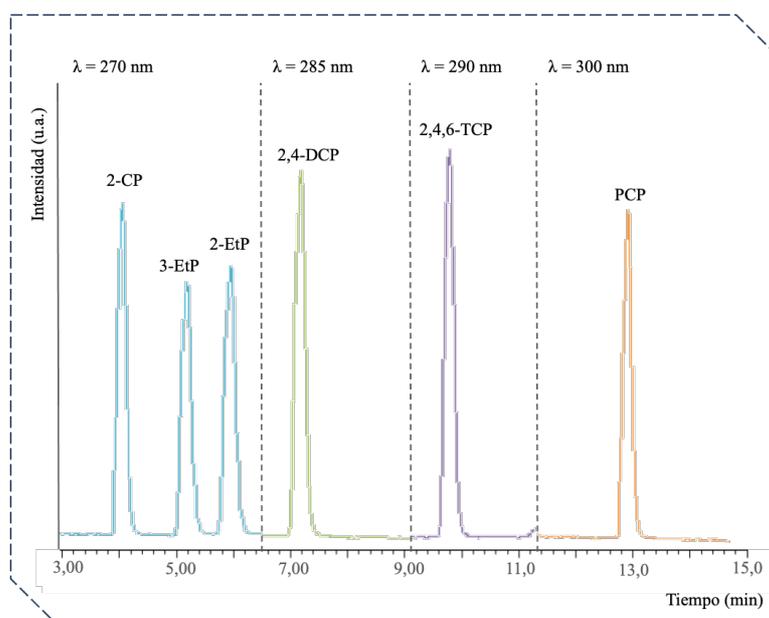


Figura 11. Cromatograma representativo de una disolución estándar de los 6 fenoles a una concentración de $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizando las condiciones óptimas de separación cromatográfica.

A su vez, en la Tabla 8 se señalan los tiempos de retención de los analitos en las condiciones óptimas, además de algunos parámetros cromatográficos fundamentales como el factor de retención (k) y el factor de selectividad (α). Estos parámetros se calcularon de acuerdo a las Ecuaciones (4) y (5).

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m} \quad \text{Ecuación (4)}$$

$$\alpha = \frac{k_B}{k_A} \quad \text{Ecuación (5)}$$

donde t_r es el tiempo de retención (tiempo transcurrido entre la inyección de la muestra y la aparición de la respuesta máxima) y t_m el tiempo muerto (tiempo requerido para la elución de un componente no retenido). Los valores elevados de α ($> 1,17$) indican que se consiguió una adecuada separación de los analitos. Además, se realizó un estudio de reproducibilidad de los tiempos de retención de los analitos durante el desarrollo del presente trabajo, mostrando desviaciones estándar relativas (RSD) entre 0,60 y 2,4 % ($n = 35$, Tabla 8).

Tabla 8. Tiempos de retención y parámetros cromatográficos representativos de los analitos en las condiciones óptimas del método HPLC-PDA.

Analito	Tiempo de retención (min)	RSD ^a (%)	Factor de retención (k)	Factor de selectividad (α)
2-CP	4,25	2,30	3,25	1,34
2,4-DCP	5,37	2,41	4,37	1,17
2,4,6-TCP	6,12	2,36	5,12	1,22
PCP	7,24	2,16	6,24	1,39
2-EtP	9,70	1,16	8,70	1,38
3-EtP	13,0	0,600	12,0	

^aDesviación estándar relativa de los tiempos de retención ($n = 35$).

Para la comprobación de la eficacia de extracción de los dispositivos a través de las diferentes estrategias comentadas, resulta necesaria la validación del método

cromatográfico mediante la construcción de las correspondientes curvas de calibrado. En la Tabla 9 se muestran algunos parámetros de calidad asociados al método optimizado, entre los que destacan: coeficiente de determinación, sensibilidad analítica, límite de detección y límite de cuantificación.

Las curvas de calibración obtenidas para cada uno de los analitos en su intervalo de trabajo, mostraron relaciones lineales con valores en sus coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0,995. En cuanto a las sensibilidades analíticas, obtenidas y expresadas como las pendientes de la curva de calibración, fueron similares entre los analitos, siendo la pendiente del 2,4-DCP la más alta.

Los límites de detección (LODs) se estimaron como tres veces la relación señal/ruido del primer punto de la curva de calibrado. Los valores de LOD obtenidos fueron confirmados experimentalmente mediante la preparación e inyección de disoluciones estándar a dichos niveles de concentración. Los LODs obtenidos varían entre $2,85 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para 3-EtP y $6,18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para 2-EtP. Por su parte, los límites de cuantificación (LOQs), comprendidos entre $9,49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para 3-EtP y $20,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para 2-EtP, se calcularon como diez veces la relación señal/ruido y se confirmaron de manera análoga a los LODs. Conviene mencionar que los valores de LOD/LOQ obtenidos para todos los analitos son satisfactorios, especialmente teniendo en cuenta el sistema de detección empleado (PDA).

Asimismo, con el conjunto de analitos estudiados se llevaron a cabo estudios de reproducibilidad intra-día ($n = 3$) e inter-día ($n = 9$) haciendo uso de dos niveles de concentración diferentes, 700 y $4000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9. La precisión intra-día, expresada como desviación estándar relativa (RSD), estuvo comprendida entre $1,3 \%$ y $2,7 \%$ para el nivel más bajo de concentración; mientras, se obtuvieron valores entre $0,4$ y $0,7 \%$ en el nivel alto. En cuanto a los RSD inter-día, se obtuvieron valores comprendidos entre $4,3$ y $7,5 \%$ y entre $4,4$ y $7,6 \%$ para los niveles bajo y alto, respectivamente.

Tabla 9. Parámetros de calidad y estudio de reproducibilidad del método cromatográfico HPLC-PDA.

Analito	Intervalo de trabajo (mg·L ⁻¹)	Pendiente ± t _{n-2} ·SD ^a	S _{y/x} ^b ·10 ⁻³	R ^{2c}	LOD ^d (µg·L ⁻¹)	LOQ ^f (µg·L ⁻¹)	RSD ^g (%)			
							Intra-día (n = 3)		Inter-día (n = 9)	
							Nivel 1 ^h	Nivel 2 ⁱ	Nivel 1 ^h	Nivel 2 ⁱ
2-CP	0,080 – 8,0	19,1 ± 0,2	1,5	0,9994	3,81	12,7	1,8	0,35	4,3	4,7
2,4-DCP	0,12 - 12	23,7 ± 0,2	2,1	0,9997	4,63	15,4	1,6	0,54	7,5	6,1
2,4,6-TCP	0,080 – 8,0	18,9 ± 0,4	3,0	0,9974	3,55	11,8	2,1	0,64	7,0	7,0
PCP	0,50 – 8,0	17,6 ± 0,3	1,9	0,9987	6,13	20,4	2,7	0,70	6,3	7,6
2-EtP	0,10 - 10	19,2 ± 0,1	1,3	0,9998	6,18	20,6	1,7	0,60	6,0	4,6
3-EtP	0,10 - 10	15,9 ± 0,2	1,9	0,9991	2,85	9,49	1,3	0,50	5,0	4,4

^aDesviación estándar de la pendiente para n = 8 niveles de calibración.

^bDesviación estándar de los residuales o error de la estima.

^cCoefficiente de determinación.

^dLímite de detección, calculado como 3 veces la relación señal/ruido.

^fLímite de cuantificación, calculado como 10 veces la relación señal/ruido.

^gDesviación estándar relativa de las concentraciones.

^h700 µg·L⁻¹ para todos los analitos.

ⁱ4000 µg·L⁻¹ para todos los analitos.

4.3. Preparación de dispositivos *thin film*

4.3.1. Selección del soporte

En el presente trabajo se prepararon dispositivos *thin film* utilizando como soporte papel de celulosa. El papel es un material de producción mundial, de bajo costo, biodegradable, no tóxico y flexible, producido a partir de fibras vegetales, con una configuración plana y alta porosidad (85). Estas propiedades hacen que sea un soporte adecuado para su empleo en dispositivos *thin film*, a la vez que cumple los requisitos de sostenibilidad que busca el presente trabajo.

Respecto a las dimensiones del soporte, se escogió un tamaño compatible con las dimensiones de los viales que se utilizarán en futuros estudios de extracción con muestras reales. Se eligió una forma rectangular de dimensiones 2 cm × 1,5 cm (largo × ancho) y con 0,5 cm de espacio extra en cada extremo para la manipulación del dispositivo durante su preparación.

En base a la bibliografía consultada, el papel de celulosa adquirido comercialmente es sometido a procedimientos de mecanizado que obstruyen sus poros, impidiendo la correcta deposición de la MMM (81). Para eliminar este obstáculo y acceder a los poros del papel, se probaron diferentes estrategias, como el lijado del soporte o la inmersión del soporte en agua. La eficacia de estos pretratamientos fue estudiada de manera cualitativa haciendo uso de un MOF coloreado, el HKUST-1(Cu). Como se observa en la Figura 12, los dispositivos B y C, los cuales fueron sometidos a algún pretratamiento, muestran una mayor coloración debido al aumento de la cantidad de HKUST-1(Cu) depositada en el soporte. De entre los dos pretratamientos ensayados, la inmersión en agua resultó ser el más adecuado para conseguir una disposición más homogénea del MOF. Por ello, se seleccionó este pretratamiento para los estudios posteriores.

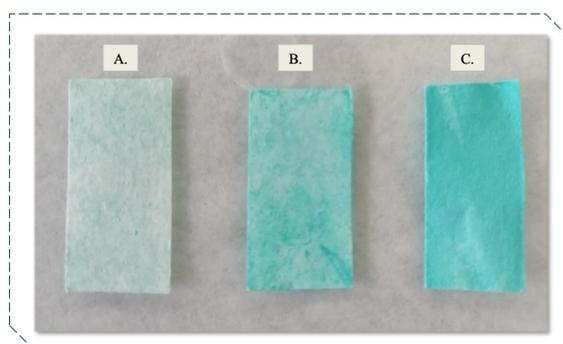


Figura 12. Dispositivos *thin film* preparados a partir de diferentes pretratamientos del soporte, siendo A. sin pretratamiento, B. lijado del soporte, C. inmersión del soporte en agua.

4.3.2. Preparación de la suspensión polimérica de MOF

El MOF sintetizado fue suspendido en una mezcla de PS y cloroformo (mezcla denominada tinta) para conseguir su adecuada deposición en el soporte de celulosa pretratado. Se decidió emplear tintas al 3 % (p/v) de PS dado que en estudios anteriores se han descrito dificultades con la viscosidad de la tinta a mayores porcentajes (81). Del mismo modo, se estudiaron porcentajes de carga de MOF inferiores al 60 % (p/p) (Tabla 7) puesto que estudios previos indicaron que concentraciones de MOF superiores al 67 % (p/p) generaban recubrimientos menos uniformes y homogéneos (66,86). En relación a la preparación de la tinta, es crucial la utilización de un disolvente volátil como el cloroformo, ya que el método de recubrimiento del soporte se basa en fenómenos de adherencia física propiciados por la evaporación del disolvente. Además, su bajo punto de ebullición facilita su eliminación sin afectar a la integridad de la MMM.

4.3.3. Recubrimiento del soporte por dip-coating

Entre los distintos métodos de preparación de dispositivos *thin film*, el método de *dip-coating* destaca por su sencillez y alta reproducibilidad (87). Por consiguiente, este fue el método empleado para el recubrimiento de los soportes basados en papel de celulosa con UiO-66(Zr) como material extractante.

En base a la bibliografía consultada, se realizó un acondicionamiento previo del soporte por inmersión en cloroformo (81). El objetivo de este paso es prevenir posibles problemas de homogeneizado de la película de MOF/PS en el soporte. Asimismo, se realizó un cambio el sentido de inmersión después de cada etapa de deposición. Este cambio se ejecuta a fin de que el recubrimiento no sufra un gradiente de concentración por gravedad, afectando a la uniformidad del recubrimiento y con ello a la reproducibilidad entre dispositivos.

Respecto a la fijación de la tinta en el soporte, se estudió la combinación de procedimientos de secado con posterior precipitación con acetona, a fin de adherir la membrana al soporte a partir del cambio de conformación en la cadena del PS. Lucena *et col.* se posicionan a favor de una etapa de secado suave a temperatura ambiente seguido de un secado a 70 °C a modo de curado térmico (81). Sin embargo, los dispositivos desarrollados siguiendo este procedimiento de secado suave, son inestables y el recubrimiento se pierde una vez se sumerge la *thin film* en acetona. Por ello, se realizó un estudio preliminar variando entre formas de secado y siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 3.6.5. Como se observa en la Figura 13, el dispositivo

preparado mediante el secado con aire caliente muestra un mayor porcentaje de adsorción para todos los analitos y con él no se observan pérdidas de recubrimiento durante su inmersión en acetona. En consecuencia, se tomó este modo de secado como el genérico para la preparación de los dispositivos utilizados en los estudios posteriores.

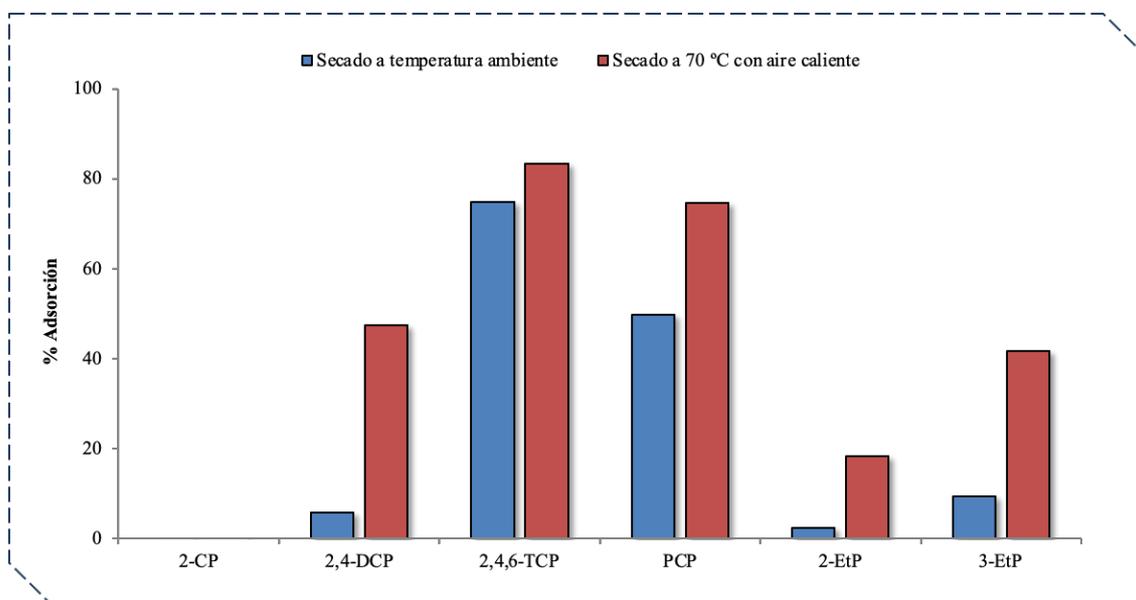


Figura 13. Screening inicial para comparar la eficacia del secado a temperatura ambiente durante el proceso de preparación de los dispositivos *thin film*. Los resultados se muestran como porcentajes de adsorción de los analitos. Las condiciones experimentales son las que se señalan en el apartado 3.6.5.

Durante el estudio de fijación, se observó una interferencia en el cromatograma del sobrenadante acuoso obtenido tras la aplicación del procedimiento de adsorción con los dispositivos *thin film*. En particular, la interferencia se observó al tiempo de retención del 2-CP ($t = 4,25$ min), obteniendo así una concentración final superior a la concentración inicial del estándar. La Figura 14 incluye el espectro de absorción UV-Vis a $t = 4,25$ min. La comparación de este espectro con los obtenidos a dicho tiempo tras la inyección individual del 2-CP y el H₂-BDC indican que la interferencia se debe a la presencia de restos de ligando orgánico sin reaccionar que se encontraban en los poros del MOF y que fueron desorbidos durante estos experimentos.

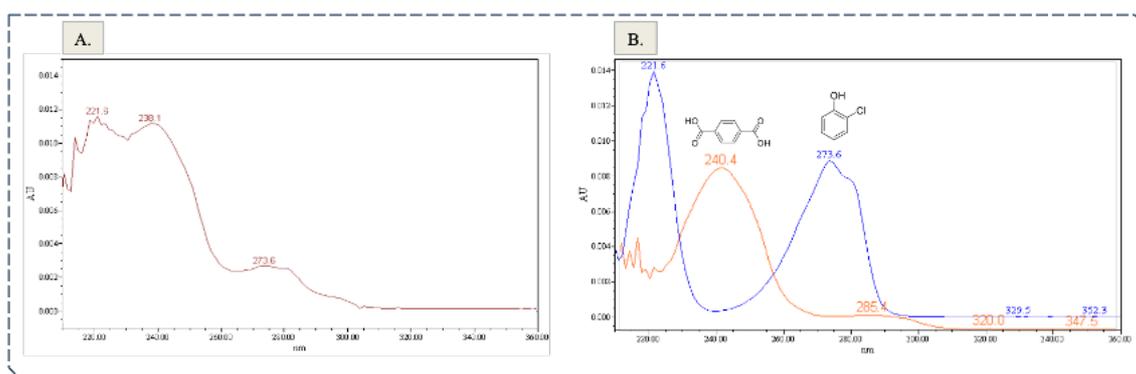


Figura 14. (A) Espectro de absorción UV-Vis extraído del cromatograma HPLC-PDA ($t = 4,25$ min) del sobrenadante acuoso obtenido tras someter un dispositivo *thin film* al procedimiento de adsorción, con las condiciones del apartado 3.6.5. (B) Espectros individuales de absorción de las especies 2-CP (naranja) y H_2 -BDC (azul).

A fin de eliminar este exceso de H_2 -BDC, se estableció una etapa previa de lavado del MOF en 10 mL de la disolución reguladora acético/acetato antes de preparar las tintas. La eficacia de este procedimiento fue evaluada comparando los porcentajes de adsorción de dispositivos preparados sin y con lavado del MOF. Los resultados se muestran en la Figura 15 y ponen de manifiesto mejoras en los porcentajes de adsorción de todos los analitos y, especialmente, en el 2-CP, ahora cuantificable.

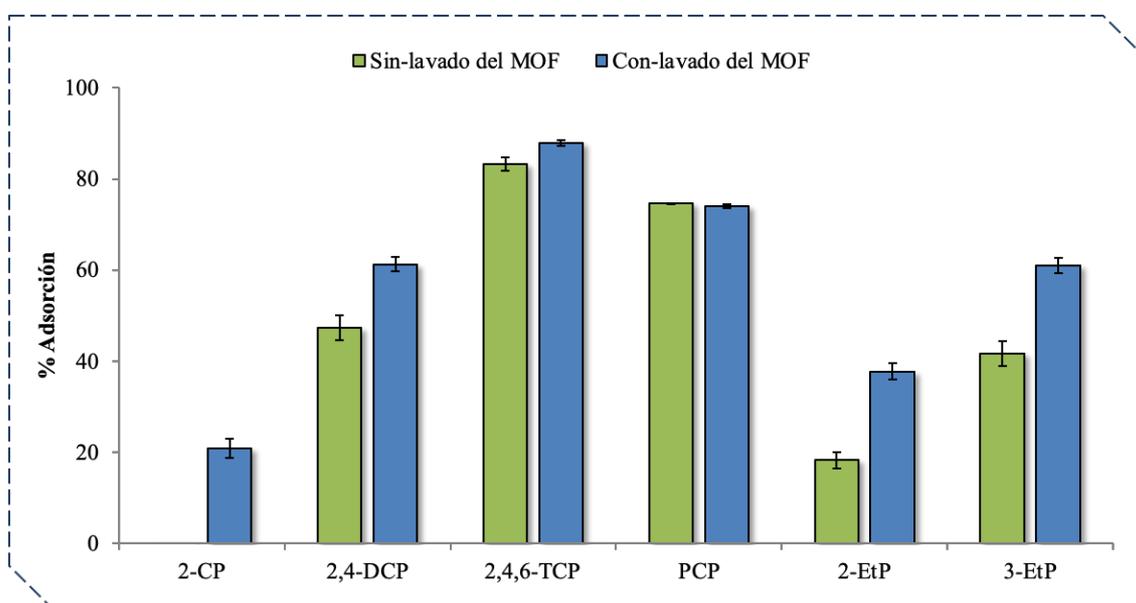


Figura 15. Influencia del lavado del MOF antes de preparar los dispositivos *thin film* en los porcentajes de adsorción de los analitos estudiados. Las condiciones experimentales son las que se señalan en el apartado 3.6.5 ($n = 3$).

4.3.4. Influencia de la cantidad de UiO-66(Zr)

En adsorción existe una relación directa entre la cantidad de analito extraído y el volumen o cantidad de material extractante activo. Por tanto, una vez optimizado el método de preparación de los dispositivos de película delgada, se estudió por triplicado la cantidad de MOF necesaria para obtener la mayor eficacia de extracción, expresada como porcentaje de adsorción. Para este estudio, se prepararon 15 dispositivos a partir de diferentes cantidades de MOF (0-450 mg, de acuerdo con la Tabla 7) y se fijó el número de deposiciones en 8. La Figura 16 muestra los dispositivos obtenidos.

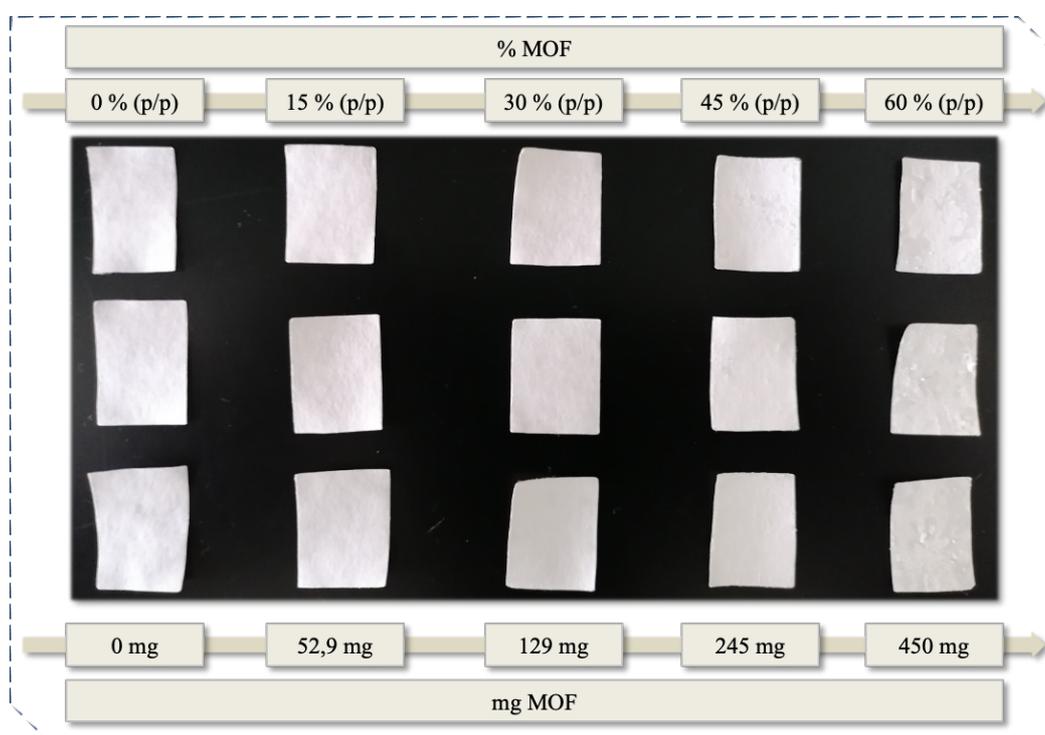


Figura 16. Dispositivos *thin film* preparados a partir de 5 tintas con distinto porcentaje de MOF en peso.

La cantidad máxima de MOF utilizada se establece de manera coherente con los principios de las técnicas de microextracción en las que se pretende utilizar los dispositivos *thin film* en futuras investigaciones, no superando los 500 mg de material extractante (88). Por otro lado, el 0 % corresponde al soporte recubierto únicamente con PS. En la Figura 17 se observa, de forma general, que los mejores porcentajes de adsorción se obtienen para los dispositivos preparados con la tinta al 45 % (p/p) de MOF. Este resultado se justifica cuando se comparan las cantidades de UiO-66(Zr) que realmente son depositadas en cada dispositivo, indicadas en la Figura 18. En esta figura se observa que la cantidad de UiO-66(Zr) depositada en los dispositivos al 45 % (p/p) es

mayor que en los dispositivos fabricados a partir de la tinta al 60 % (p/p). La razón se encuentra en la pérdida del recubrimiento debido a la saturación de la membrana por un alto contenido en UiO-66(Zr), resultando en la aparición de grietas y heterogeneidades en los dispositivos al 60 % (p/p). En consecuencia, se estableció como óptima la tinta al 45 % (p/p) de UiO-66(Zr) para la fabricación de los siguientes dispositivos.

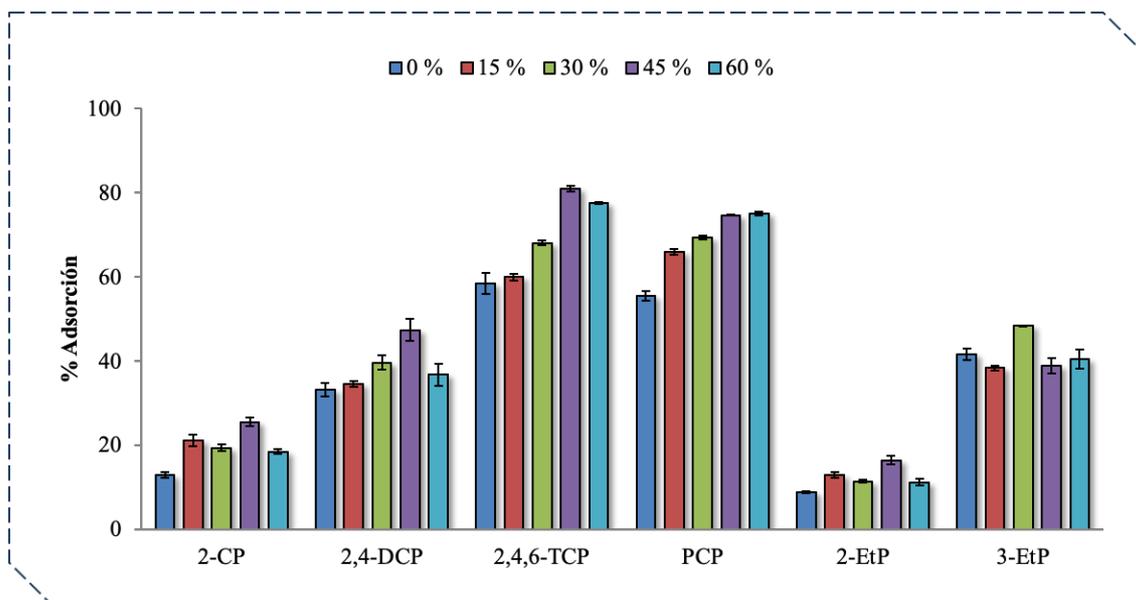


Figura 17. Influencia de la cantidad de UiO-66(Zr) en el porcentaje de adsorción de los dispositivos *thin film*. Las condiciones experimentales empleadas son las descritas en el apartado 3.6.5.1 (n = 3).

Respecto a la comparación de los porcentajes de adsorción entre analitos, aquellos más apolares mostraron una mayor extracción en el dispositivo. Los valores máximos se alcanzaron con el 2,4,6-TCP con la *thin film* al 45 % (p/p). En cuanto al PCP, mostró valores de adsorción ligeramente inferiores al 2,4,6-TCP, demostrando que la propiedad de hidrofobicidad como criterio de eficacia de extracción alcanza un límite. En la misma línea y atendiendo a los isómeros constitucionales 2-EtP y 3-EtP, se observa una mayor retención del segundo, cuyo coeficiente de reparto octanol/agua es ligeramente inferior. Por tanto, la selectividad de la red no solo se rige por la polaridad de los analitos, sino que muestra una capacidad de discriminar según la posición y número de grupos funcionales, dejando abierta una futura línea de investigación basada en la selectividad del dispositivo generado en el presente trabajo.

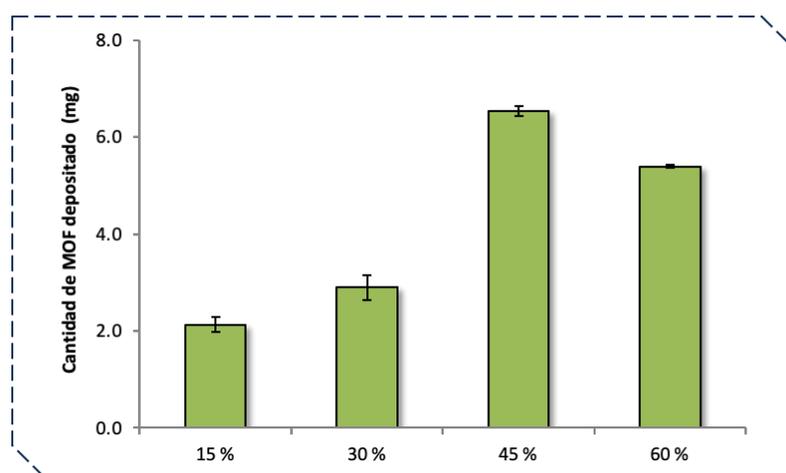


Figura 18. Cantidad de UiO-66(Zr) depositado en las diversas *thin films* preparadas a partir de las 5 tintas con porcentajes de MOF que variaron del 15 al 60 % (p/p).

4.3.5. Influencia del número de deposiciones

Establecida la proporción óptima de UiO-66(Zr) en la tinta, se estudió por triplicado el número de deposiciones necesarias para obtener un dispositivo con una eficacia de extracción máxima. Para ello, se varió entre 0 y 8 el número de deposiciones, donde el 0 representa el soporte sin recubrir. En la Figura 19 se muestran los resultados obtenidos. En ella se observa que con los recubrimientos de MMMs se consigue una mejora de los porcentajes de adsorción para todos los analitos, con máximos a partir de 4 deposiciones.

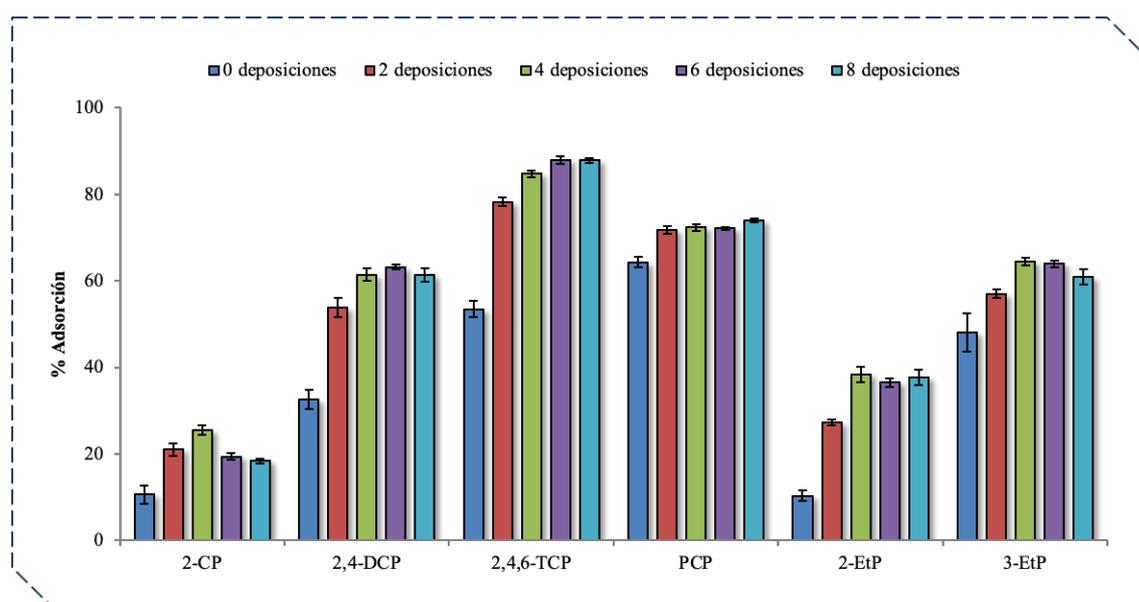


Figura 19. Influencia del número de deposiciones en el porcentaje de adsorción de los dispositivos *thin film*. Las condiciones experimentales son las descritas en el apartado 3.6.5.2 (n = 3).

A fin de conocer si existe una diferencia significativa entre los dispositivos de 4 y 6 deposiciones, se realizó un ensayo de comparación de medias para cada analito ($H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$; $H_1: \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$) una vez realizado un ensayo F de comparación de varianzas. Los resultados de estos ensayos de hipótesis, recogidos en la Tabla 10, indican series homogéneas y que no existen diferencias significativas entre los porcentajes de adsorción, ya que en todos los casos se obtienen valores de F y de t inferiores a los valores críticos para un nivel de significación de 0,05. Por ello, se seleccionan los dispositivos *thin film* con 4 deposiciones para los estudios posteriores, disminuyendo además los tiempos de preparación de los mismos.

Tabla 10. Test de hipótesis para la comparación de porcentajes de adsorción obtenidos con dispositivos *thin film* preparados con 4 y 6 deposiciones (\bar{x}_1 y \bar{x}_2).

Analitos	Prueba F de Fisher ^a	Prueba t de Student ^b
	F _{obs}	t _{obs}
2-CP	6,37	0,55
2,4-DCP	4,11	0,30
2,4,6-TCP	1,42	0,31
PCP	3,13	0,81
2-EtP	4,71	0,61
3-EtP	1,35	0,60

^aEnsayo de comparación de varianzas ($H_0: s_1^2 = s_2^2$; $H_1: s_1^2 \neq s_2^2$).

^bEnsayo de comparación de dos medias homogéneas ($H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$; $H_1: \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$).

^aF_{crit} = 19 (n = 3; p = 0,05).

^at_{crit} = 2,77 (n = 3; p = 0,05).

4.3.6. Caracterización de dispositivos *thin film*

Por último y a fin de estudiar las características del dispositivo optimizado durante los estudios enmarcados en el apartado 4.3, se realizó una caracterización minuciosa del mismo junto a los materiales que lo conforman. La caracterización por FTIR de los dispositivos evaluados se recoge en la Figura 20, observándose en el espectro del dispositivo *thin film* optimizado (C) la presencia de bandas características de los materiales que lo conforman. Comenzando con el espectro de absorción IR del papel de celulosa (A), este presenta bandas características a 3303 cm⁻¹, 2875 cm⁻¹, 1150 cm⁻¹ y 1016 cm⁻¹; todas atribuidas a vibraciones de estiramiento de OH, CH simétrico, C-O-C

asimétrico y C-O, respectivamente. A su vez, el espectro asociado a la película de PS (B) muestra bandas de absorción del papel y PS, ya comentadas en el apartado 4.1.2, indicando el éxito en la síntesis de este tipo de dispositivo (papel/PS). De igual forma ocurre en el espectro de absorción IR asociado al dispositivo cuya optimización es perseguida a lo largo de todo el presente trabajo. En él, aparecen bandas ya atribuidas al papel y el PS junto con nuevas bandas, más intensas, que evidencian la presencia de la red metal-orgánica. Estas nuevas bandas presentes en la región de $1700-1250\text{ cm}^{-1}$, son atribuidas a los grupos carboxilato y las deformaciones del anillo fenilo; así como a la presencia de residuos de la síntesis (89).

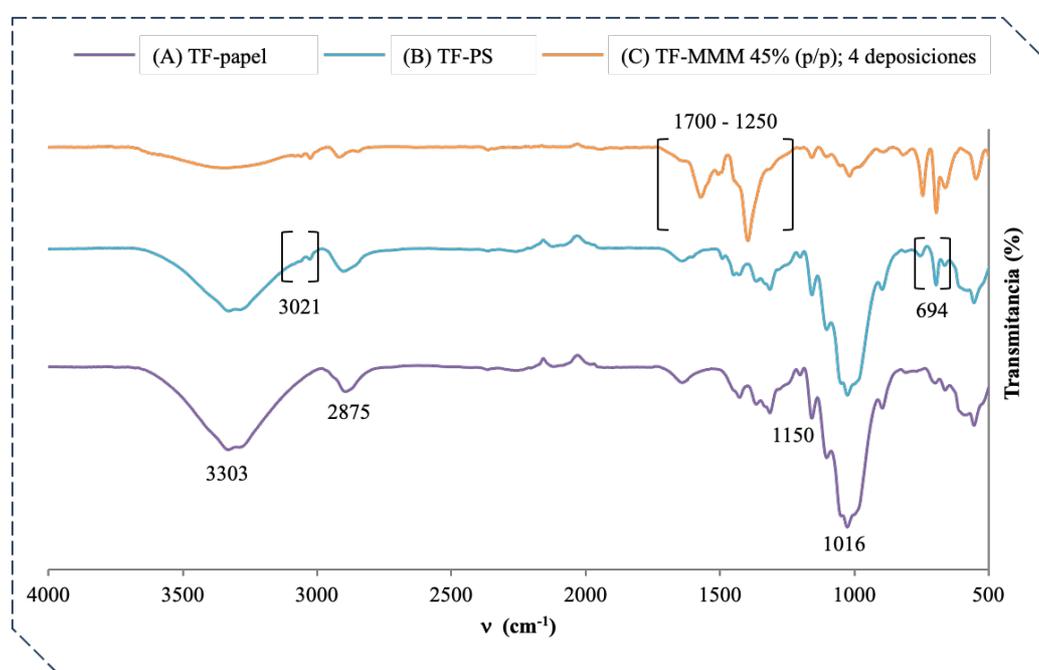


Figura 20. Espectros FTIR de (A) papel de filtro, (B) membrana de PS con soporte de papel y (C) MMM al 45 % (p/p) MOF/PS, 4 deposiciones y soporte de papel.

Por otra parte, con el objetivo de identificar la presencia de la estructura reticular del MOF en los dispositivos, se llevó a cabo una caracterización por DRX. La Figura 21 muestra los diferentes difractogramas obtenidos para el polvo de UiO-66(Zr), el PS y el dispositivo *thin film* fabricado en el presente trabajo. En el espectro de este último, se observa la superposición de los otros dos, presentando los picos característicos del UiO-66(Zr). En base a estos resultados, se puede confirmar la correcta deposición del MOF en los soportes así como la presencia de PS y sus bandas, ahora desplazadas en el difractograma.

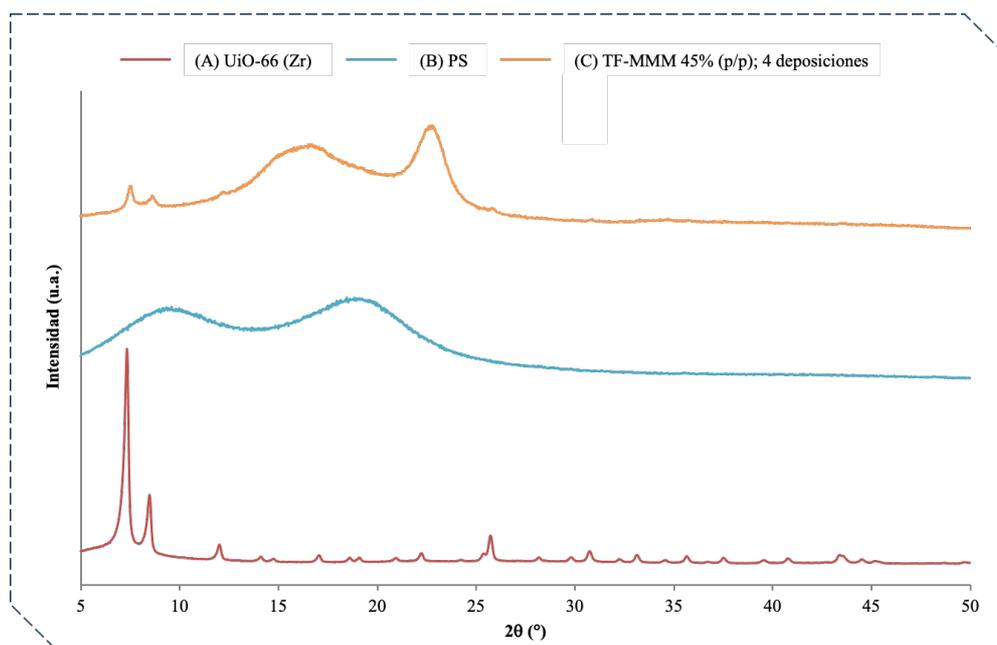


Figura 21. Difractogramas de polvo experimentales de (A) UiO-66(Zr) , (B) PS y (C) dispositivo *thin film* (45 % (p/p) MOF/PS; 4 deposiciones).

Finalmente, el dispositivo *thin film* se caracterizó mediante SEM. La Figura 22 muestra una fotografía tomada a $\times 2500$ aumentos, presentando un recubrimiento homogéneo de la MMM sobre el soporte, llegando a poder diferenciar cada uno de sus componentes. El UiO-66(Zr), de estructura octaédrica y porosa, se encuentra depositado a lo largo del dispositivo de manera homogénea, concentrándose en los canales y poros generados durante el recubrimiento. Por su parte el PS, se muestra como una superficie sin rugosidad aparente, debido al tratamiento que recibe durante la generación del dispositivo. Por otra parte, se puede apreciar la estratificación llevada a cabo durante el método *dip coating*, visible en uno de los poros donde se observa un total de cuatro capas bien diferenciadas, relacionadas con el número de deposiciones llevadas a cabo para este dispositivo. Por tanto, se demuestra la correcta obtención de una película homogénea de membrana de matriz mixta basada en el MOF UiO-66(Zr).

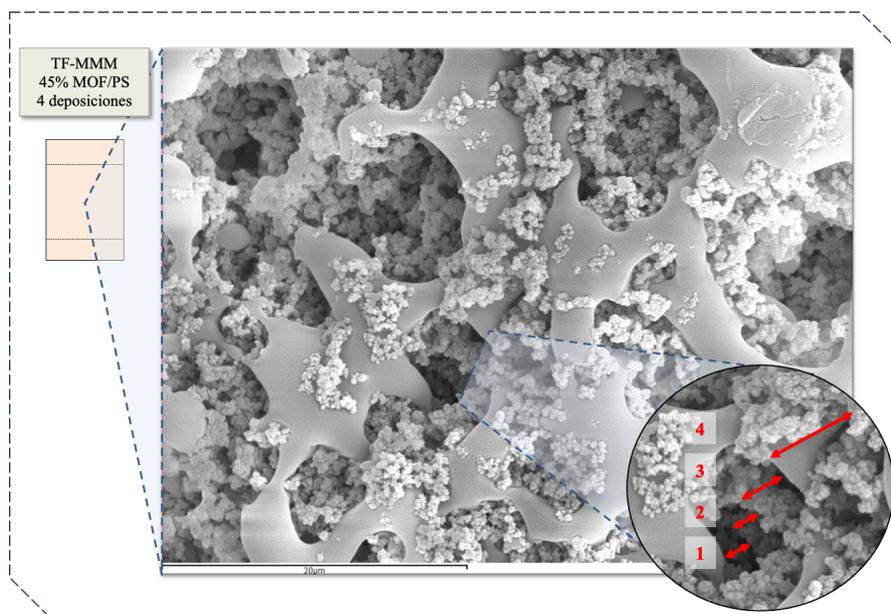


Figura 22. Estudio del recubrimiento de MMMs sobre papel de celulosa. La imagen de superficie es tomada a $\times 2500$ aumentos. Características del dispositivo (45 % (p/p) MOF/MMMs; 4 deposiciones).

4.4. Estudio cinético de adsorción

La aplicación de MMMs para la eliminación de contaminantes en agua es un método sencillo y atractivo debido a su simple diseño, fácil manejo, alta rentabilidad y eficiencia. El diseño de un sistema de adsorción requiere del conocimiento del equilibrio y la cinética de adsorción. En este sentido, se estudió la cinética de adsorción de los dispositivos a partir de los modelos empíricos de pseudo-primer orden (PFO) y pseudo-segundo orden (PSO). Dichos modelos cinéticos consideran que la velocidad global de adsorción es controlada por la velocidad de adsorción del soluto (analito) sobre un sitio activo en la superficie del adsorbente, despreciando la difusión intra-particular y el transporte externo de masa. Además, se considera que la velocidad de adsorción sobre un sitio activo puede ser representada como la velocidad de una reacción química.

La ecuación de PFO propuesta por Lagergren en 1898 (90) tiene la siguiente forma diferencial:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación (6)}$$

donde q_t es la capacidad de adsorción a cualquier tiempo ($\text{mg de adsorbato} \cdot \text{g}^{-1}$ de adsorbente), q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio y k_1 es la constante de

velocidad (min^{-1}). Integrando bajo las condiciones iniciales donde q y t son iguales a 0, se obtiene la siguiente expresión:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ecuación (7)}$$

Por su parte, la ecuación de PSO asume que la tasa de absorción es de segundo orden con respecto a los sitios superficiales disponibles (91), teniendo la siguiente forma diferencial:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación (8)}$$

donde k_2 es la constante de velocidad de PSO ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Tras su integración en condiciones iniciales se obtiene la siguiente expresión:

$$q_t = \left(\frac{tk_2 q_e^2}{1 + tk_2 q_e} \right) \quad \text{Ecuación (9)}$$

Una vez definidas las ecuaciones que describen los modelos elegidos para la modelización del sistema, se empleó el proceso experimental descrito en el apartado 3.6.5.3 con dispositivos *thin film* en las condiciones optimizadas (45 % (p/p) de MOF en la tinta y 4 ciclos de deposición) para una disolución que contenía todos los fenoles estudiados. El ajuste de los resultados obtenidos se efectuó mediante una regresión no lineal para evitar el sesgo producido por la transformación de la linealización y minimizar el error (90). En la Tabla 11 se recogen los resultados obtenidos en el ajuste no lineal.

El modelo PSO mostró un mayor ajuste a los datos experimentales, con valores de R^2 comprendidos entre 0,8191 para 2,4,6-TCP y 0,9780 para PCP. Además, el modelo PSO da una mejor predicción de la constante q_e , como se puede observar al comparar los valores experimentales y teóricos. No obstante, en la Figura 23 se observa que ambos modelos se adecuan correctamente a los datos experimentales a valores de tiempo inferiores a los 200 min. A tiempos mayores a 400 min se observa una desviación de los resultados experimentales frente a los modelos, siendo más pronunciada para aquellos analitos que mostraron porcentajes de adsorción inferiores a 50 %. Esta desviación puede ser explicada en base al sesgo del estudio, introducido por los propios modelos, que toman como no significativas etapas importantes en los procesos de adsorción. Otra explicación de estas diferencias se fundamenta en trabajos realizados anteriormente por Rudzinski *et col.* (92), que indican que se produce un cambio de la etapa limitante del mecanismo de adsorción una vez el material extractante se encuentra saturado al 80 %.

Tabla 11. Parámetros cinéticos de las ecuaciones de pseudo-primer orden (PFO) y de pseudo-segundo orden (PSO) para la adsorción de fenoles sobre *thin films* basadas en MMMs.

Analito	q_e^a experimental (g·mg ⁻¹)	Cinética PFO			Cinética PSO		
		R ^{2b}	k ₁ ^c ± SD ^d (min ⁻¹)	q _e ^a teórico ± SD ^d (g·mg ⁻¹)	R ^{2b}	k ₂ ^e ± SD ^d (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	q _e ^a teórico ± SD ^d (g·mg ⁻¹)
2-CP	9,45	0,8800	0,06 ± 0,01	8,0 ± 0,4	0,9604	0,08 ± 0,01	8,6 ± 0,3
2,4-DCP	11,0	0,8898	0,033 ± 0,007	9,8 ± 0,5	0,9529	0,047 ± 0,009	10,6 ± 0,4
2,4,6-TCP	17,7	0,6946	0,04 ± 0,01	15 ± 1	0,8191	0,06 ± 0,02	16 ± 1
PCP	15,7	0,9346	0,024 ± 0,004	13,7 ± 0,6	0,9780	0,034 ± 0,005	15,0 ± 0,5
2-EtP	7,85	0,8379	0,016 ± 0,004	6,2 ± 0,5	0,9124	0,021 ± 0,006	6,8 ± 0,5
3-EtP	7,99	0,7475	0,020 ± 0,007	6,1 ± 0,5	0,8488	0,03 ± 0,01	6,5 ± 0,5

^aCapacidad de adsorción en el equilibrio.^bCoefficiente de determinación.^cConstante de pseudo-primer orden.^dDesviación estándar.^eConstante de pseudo-segundo orden.

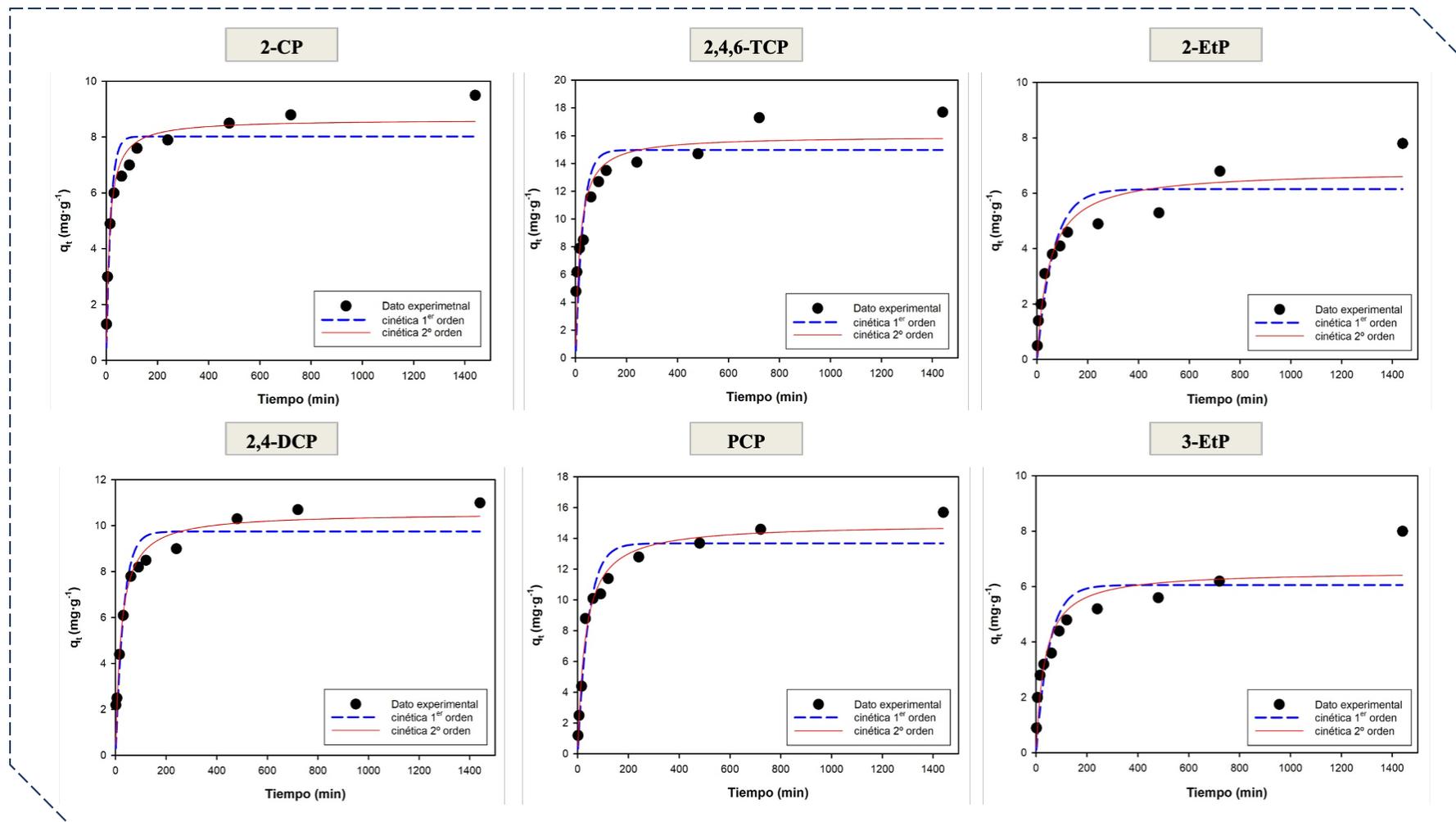


Figura 23. Representación gráfica del estudio cinético de adsorción de analitos en los dispositivos *thin film* aplicando dos modelos de ajuste: PFO (azul, trazo discontinuo) y PSO (rojo, trazo continuo).

Esta última explicación, fundamentada en la naturaleza del material extractante, cobra mayor sentido al producirse esta desviación a tiempos cercanos a las 24 h, donde el dispositivo llega a estar próximo a la saturación, o saturado.

Pese a lo anterior, el modelo PSO permite la obtención de expresiones predictivas sin la necesidad de desarrollar complicados modelos teóricos (93), así como conocer parámetros de interés para futuras aplicaciones de los dispositivos. En primer lugar, en base a los valores de la constante de velocidad del modelo PSO, se pudo concluir que el 2-CP alcanza antes el equilibrio de adsorción ya que muestra el mayor valor de la constante k_2 ($0,08 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Si bien se puede llegar a la conclusión anterior al ser las condiciones experimentales iguales para todos los analitos, es importante remarcar que la constante de velocidad depende fuertemente de condiciones operacionales como: concentración inicial del analito, pH, temperatura y velocidad de agitación. Por ejemplo, cuanto mayor sea la concentración inicial (C_0), más tiempo se requiere para alcanzar el equilibrio. Por otra parte, mediante los valores de q_e teóricos y su comparación con los valores experimentales, se puede estimar el tiempo de equilibrio de los analitos estudiados. De manera general y según el modelo PSO, estos alcanzan el equilibrio de adsorción entre las 8 y 12 h.

Por último y con el fin de profundizar en el comportamiento de adsorción de los fenoles sobre la MMM, se realizó un estudio cinético de adsorción no competitiva con el 2,4,6-TCP. Este estudio también fue modelado con los dos modelos, obteniendo mejores resultados con PSO. Tras la representación conjunta de los resultados de la cinética competitiva y no competitiva, se observa una mayor capacidad de adsorción en el segundo estudio (Figura 24). Dicho resultado demuestra la existencia de una competición entre los analitos por los sitios activos del UiO-66(Zr) y refuerza el mecanismo de extracción por adsorción propuesto, dándose la mayor diferenciación entre q_t en los primeros 30 min del ensayo.

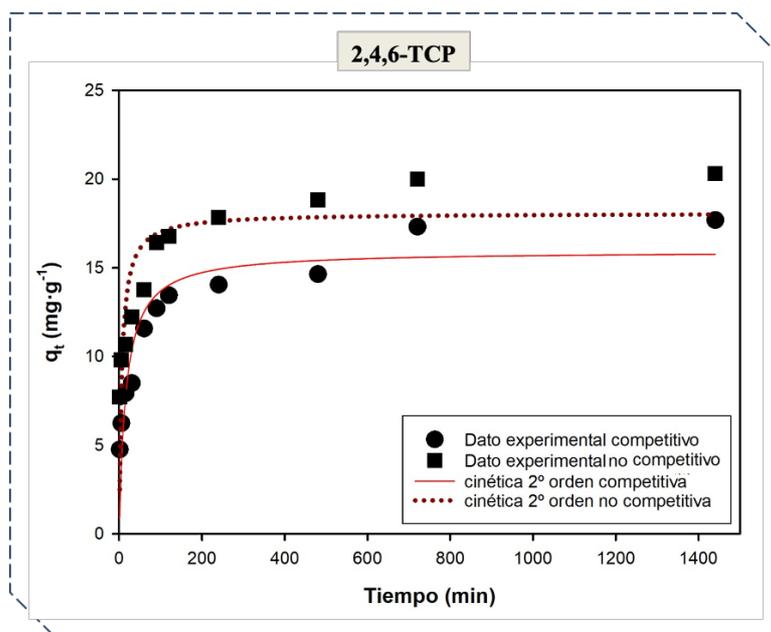


Figura 24. Comparación de las cinéticas de adsorción del 2,4,6-TCP en los dispositivos *thin film* aplicando el modelo PSO en los estudios competitivo y no competitivo.

4.5. Estudio de desorción

Los dispositivos *thin film* estudiados pueden usarse para liberar de contaminantes las muestras acuosas de interés mediante su adsorción en la MMM. Sin embargo, también es posible estudiar la desorción de los analitos extraídos en el dispositivo con el fin del desarrollo de una metodología analítica para la monitorización ambiental. Con este objetivo, se realizó un estudio centrado en la comparación de distintos disolventes orgánicos de desorción. Para ello, se escogieron MeOH ($\log K_{o/w} = -0,77$), ACN ($\log K_{o/w} = -0,34$) y acetona ($\log K_{o/w} = -0,24$), que son disolventes comúnmente utilizados en dicha etapa por ser compatibles con la posterior etapa de HPLC en fase inversa. Respecto a los parámetros operacionales ya descritos en el apartado 3.6.6, la bibliografía consultada en lo referente a la desorción de los clorofenoles subrayan la necesidad de una desorción básica (NaOH: MeOH) y la posterior neutralización del extracto antes de inyectarlo en el correspondiente equipo cromatográfico (94–96). Tras la monitorización de la concentración de los analitos en el sobrenadante, se obtuvieron los porcentajes de extracción/desorción representados en la Figura 25. De acuerdo con los resultados del estudio, se observó la co-elución del 2-EtP y 3-EtP junto a un agente interferente a un tiempo de elución de 5,73 min. Esta pérdida en la resolución de los picos de ambos analitos se dio empleando cualquiera de los tres disolventes. Por ello, se concluyó que no

es posible llevar a cabo la determinación de los EtPs en las condiciones experimentales seleccionadas. Pese a lo anterior, se advirtió la correcta desorción de PCP y 2,4,6-TCP en los tres disolventes estudiados, mostrando porcentajes de desorción en torno al 60 % y 90 % de la cantidad adsorbida. El MeOH es el único disolvente con el que se detecta el 2-CP, probablemente porque es el disolvente de mayor polaridad. Así pues, se escogió el MeOH como disolvente de desorción para futuros estudios de *thin films* como dispositivos de microextracción.

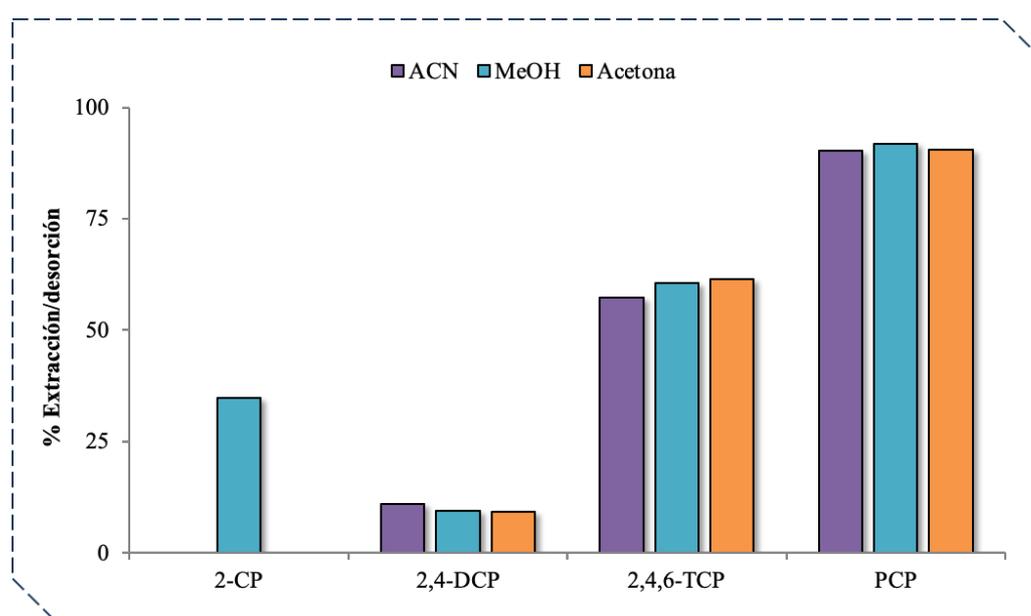


Figura 25. Porcentajes de extracción/desorción obtenidos tras la desorción de las *thin films* (45 % (p/p) MOF/MMMs, 4 deposiciones) en ACN, MeOH o acetona. Las condiciones experimentales son las descritas en la Sección 3.6.6. Concentración de analitos: $121,66 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 2-CP, $270,20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,4-DCP, $405,21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,4,6-TCP, $413,97 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PCP.

4.6. Evaluación de la eficacia de adsorción de dispositivos *thin film* basados en MMMs

Con vistas a evaluar las ventajas que brinda la aplicación de *thin films* basadas en MMMs como nuevos dispositivos en técnicas de adsorción de contaminantes en agua, se realizó su comparación con aquellos materiales que la componen. La Figura 26 muestra una comparación de las eficacias, evaluadas como porcentaje de adsorción, obtenidas para cada uno de los analitos con los tres dispositivos estudiados: papel de celulosa, papel recubierto de PS al 3 % (p/v) y papel recubierto de tinta al 45 % (p/p) de UiO-66(Zr) en PS. Los 9 dispositivos evaluados fueron fabricados siguiendo el mismo procedimiento.

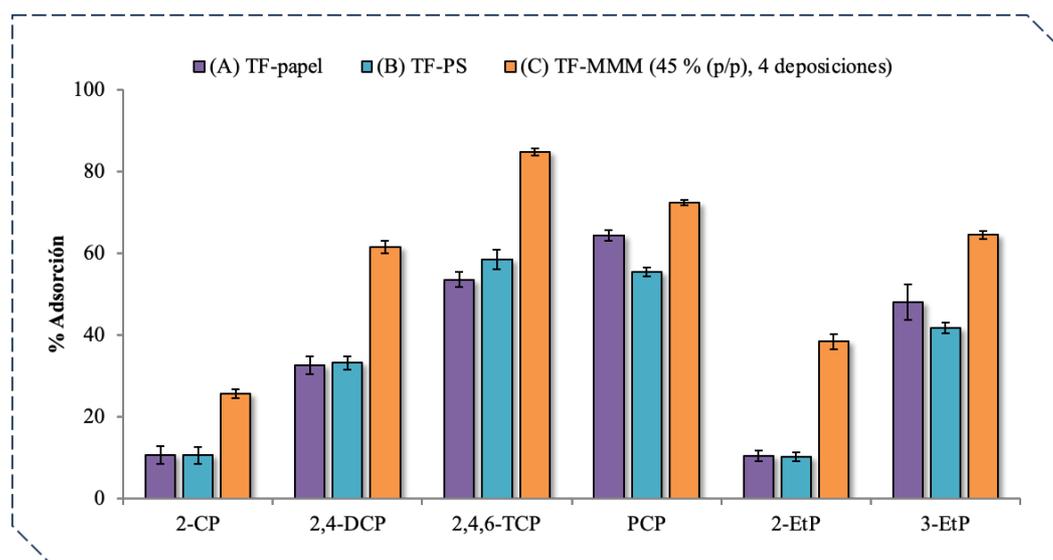


Figura 26. Comparación de las eficacias de adsorción de los dispositivos (A) papel de celulosa, (B) papel recubierto de PS al 3 % (p/v) y (C) papel recubierto de tinta al 45 % (p/p) de UiO-66(Zr) en PS. Las condiciones experimentales empleadas son las descritas en el apartado 3.6.5 ($n = 3$).

Atendiendo a los resultados obtenidos, puede observarse como las *thin films* preparadas resultan significativamente más eficaces para la adsorción de todos los analitos. El caso más evidente resulta en el 2-EtP con el que se consiguen porcentajes de adsorción 20 veces superiores a los obtenidos con los dispositivos carentes de la red metal-orgánica. Asimismo, para el 2,4,6-TCP el dispositivo muestra su porcentaje de adsorción máximo, en torno al 85 %. En cuanto a la diferenciación entre la eficiencia de adsorción del papel de celulosa y la *thin film* constituida únicamente por PS, se observa que no es significativa. No obstante, el soporte de celulosa cuenta con mayores porcentajes de adsorción en un mayor número de analitos, específicamente, PCP y 3-EtP. Una explicación plausible a la tendencia observada puede ser el cierre de los canales naturales del papel de celulosa, potenciales sitios activos, producto de la deposición de PS sobre el mismo.

Por último, se llevó a cabo un estudio de precisión inter-*thin film* (inter-bach) para el dispositivo óptimo (45 % (p/p) y 4 deposiciones). El estudio fue abordado a un nivel de fortificado de $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($n = 3$), en dos días diferentes no consecutivos y empleando dos tintas diferentes para la fabricación de los mismos. Los resultados obtenidos muestran valores de RSD comprendidos entre 7,10 % para 2-CP y 13,5 % para 3-EtP, lo que muestra la reproducibilidad en el proceso de fabricación de *thin films*.

5. Conclusiones y expectativas

- Se han sintetizado con éxito y caracterizado el MOF UiO-66(Zr) y el PS, obteniéndose sus correspondientes patrones de difracción por Rayos X y espectros FTIR que confirman la correcta formación de los materiales.
- Se ha desarrollado y validado el método cromatográfico (HPLC-PDA) para la separación y determinación de los analitos seleccionados, obteniéndose adecuados parámetros de calidad con LODs y LOQs inferiores a $6,18 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $20,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. La precisión intra-día e inter-día del método, expresada como RSD (%), fue evaluada a distintos niveles de concentración con valores inferiores al 2,70 % y 7,65 %, respectivamente.
- Se han preparado con éxito dispositivos *thin film* basados en MMM para su aplicación en la adsorción de fenoles. Los mejores resultados se obtuvieron con las membranas preparadas acondicionando la celulosa con agua, secando con aire caliente las capas depositadas y usando tintas al 45 % (p/p) de MOF. Con este dispositivo se logran porcentajes de adsorción de hasta un 85 %.
- Se ha logrado desarrollar un procedimiento de preparación de dispositivos robusto y reproducible. La precisión inter-dispositivo expresada como RSD (%) es inferior al 13,5 %.
- La adsorción de fenoles se rige por el modelo cinético PSO estando el tiempo de equilibrio de adsorción de los analitos estudiados entre 8 y 12 h.
- Es posible llevar a cabo un proceso de desorción de los analitos retenidos en el dispositivo, siendo el MeOH el disolvente de desorción que presenta mejores resultados.

En base a los resultados obtenidos en el presente Trabajo de Fin de Máster, se puede concluir que los dispositivos preparados tienen potencial para ser usados tanto como membranas de colección y adsorción de contaminantes en muestras acuosas complejas como dispositivos de microextracción para llevar a cabo procedimientos de preparación de muestra y monitorización de contaminantes. Concretamente, como dispositivos de microextracción en fase sólida en película delgada (TF-SPME). Por tanto, resulta de gran interés como líneas de trabajo futuro llevar a cabo los estudios

necesarios para la implementación de estos dispositivos en el área de la preparación de muestra. Para ello será necesario:

- Preparar y optimizar un método de microextracción de TF-SPME basado en el uso de estas *thin film* como dispositivos de extracción, tanto en la etapa de extracción, como en la etapa de desorción.
- Validar el método TF-SPME-HPLC-PDA para garantizar los parámetros de calidad analíticos necesarios para poder llevar a cabo su aplicación en la determinación/cuantificación de fenoles.
- Aplicar los dispositivos de microextracción de TF-SPME a muestras reales de aguas tomadas en EDARs para determinar y cuantificar los analitos en estudio en muestras reales.
- Evaluar y estudiar el efecto matriz que pueda tener lugar a la hora de aplicar el método de extracción a muestras reales complejas.

Abreviaturas

2,3,4,5-TCP	2,3,4,5-tetraclorofenol
2,3,4,6-TCP	2,3,4,6-tetraclorofenol
2,4,5-T	ácido 2,4,5-tricloro-fenoxiacético
2,4,5-TCP	2,4,5-triclorofenol
2,4,6-TCP	2,4,6-triclorofenol
2,4-D	ácido 2,4 diclorofenoxiacético
2,4-DCP	2,4-diclorofenol
2-CP	2-clorofenol
2-EtP	2-etilfenol
3-EtP	3-etilfenol
4-CP	4-clorofenol
ACN	acetonitrilo
ADN	ácido desoxirribonucleico
AIBN	2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo)
AINEs	fármacos antiinflamatorios no esteroideos
AOX	compuestos orgánicos halogenados adsorbibles
APEO	alquilfenoles etoxilatos
ATSDR	agencia para sustancias tóxicas y registro de enfermedades
BDE	éter de bromodifenilo
BET	técnica Brunauer, Emmett y Teller
BMA	metacrilato de butilo
C ₀	concentración inicial de analito
CCDC	<i>the Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CECs	contaminantes emergentes y de creciente interés
C _{ext/des}	concentración de analito extraído
C _f	concentración de analito en el sobrenadante
CMK	carbono mesoporoso
CNF	nanofibra de carbono
COPs	contaminantes orgánicos persistentes
COT	carbono orgánico total
COVs	compuestos orgánicos volátiles

CPs	clorofenoles
DCF	diclofenaco
DDE	diclorodifenildicloroetileno
DDT	diclorodifeniltricloroetano
DES	disolventes de punto eutéctico ultra bajo
DMA	directiva marco del agua
DMF	N,N'-dimetilformamida
DQO	demanda química de oxígeno
DRX	difracción de Rayos X
EDA	interacción π - π donante-aceptor de electrones
EDAR	estación depuradora de aguas residuales
EINECS	catálogo europeo de sustancias químicas comercializadas
EPA	agencia de protección ambiental de los estados unidos
EtPs	etilfenoles
FTIR	espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GC-FID	cromatografía de gases con captura de electrones
GC-ECD	cromatografía de gases con ionización de llama
GC-MS	cromatografía de gases con espectrómetro de masas
GO	óxido de grafeno
H ₂ -BDC	ácido tereftálico
HAPs	hidrocarburos aromáticos policíclicos
HDES	disolvente hidrofóbico de punto eutéctico ultra bajo
HPLC	cromatografía líquida de alta resolución
IARC	agencia internacional para la investigación del cáncer
ICP	plasma de acoplamiento inductivo
ICP-MS	espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo
ICP-OES	espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo
ICTS	centro nacional de microscopía electrónica
ILs	líquidos iónicos
K _a	constante de disociación
K _{o/w}	coeficiente de reparto octanol/agua
LC	cromatografía líquida
LOD	límite de detección

LOQ	límite de cuantificación
MB	azul de metileno
MCPA	ácido 4-cloro-2 metilfenoxiacético
MCPP	ácido metil-cloro-fenoxipropiónico
MePs	metilfenoles
MIPs	polímeros de impronta molecular
MMMs	membranas de matriz mixta
MNPs	nanopartículas magnéticas
MO	naranja de metilo
MOFs	redes metal-orgánicas
MRGO	óxido de grafeno reducido magnético
MRL	nivel de riesgo mínimo
MWCNTs	nanotubos de carbono de pared múltiple
NC	nano carbono
NCA	normas de calidad ambiental
NG	grafeno nanoporoso
NPs	nanopartículas
NZVI-Ag	nanopartículas bimetálicas cerivalentes de hierro y plata
OMS	organización mundial de la salud
PCBs	policlorobifenilos
PCP	pentaclorofenol
PDA	detector de fotodiodos en línea
PFBBr	bromuro de pentafluorobencilo
PFO	modelo cinético de pseudo-primer orden
PIL	líquidos iónicos poliméricos
PPCPs	productos farmacéuticos y de cuidado personal
PS	poliestireno
PSO	modelo cinético de pseudo-segundo orden
PVDF	fluoruro de polivinilideno
PVP	polivinilpirrolidona
q _e	capacidad de adsorción en el equilibrio
rGO	óxido de grafeno reducido
ROS	especies reactivas de oxígeno
RSD	desviación estándar relativa

SBU _s	unidades de construcción secundarias
SEM	microscopía electrónica de barrido
SWCNT _s	nanotubos de carbono de pared simple
TCHQ	tetraclorohidroquinona
TF-SPME	microextracción en fase sólida en película delgada
UE	Unión Europea
UV/Vis	espectrofotómetro ultravioleta-visible

Bibliografía

- (1) Organización Mundial de la Salud (OMS). <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/water-sanitation-and-health> (último acceso: 03 de septiembre, 2021).
- (2) Arnold, J. G.; Srinivasan, R.; Muttiah, R. S.; Williams, J. R. J. *Am. Water Resour. Assoc.* **1998**, 34, 73 – 89.
- (3) Barceló, D.; López, M. J. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes, *Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla, 2008*.
- (4) Unión Europea. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Diario Oficial de la Unión Europea L 327, 22 de diciembre de **2000**, pp. 1-73.
- (5) Salimi, M.; Esrafil, A.; Gholami, M.; Jonidi-Jafari, A.; Rezaei-Kalantary, R.; Farzadkia, M.; Kermani, M.; Reza-Sobhi, H. *Environ. Monit. Assess.* **2017**, 189, 414 – 436.
- (6) Unión Europea. Decisión de ejecución (UE) 2018/840 de la comisión, de 5 de junio de 2018, por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, y se deroga la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión. Diario Oficial de la Unión Europea L 141, 7 de julio de **2018**, pp. 9-12.
- (7) España. Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. Boletín Oficial del Estado, 12 de septiembre de **2015**, núm. 219, pp. 80582 a 80677.
- (8) Gobierno de España (COPs): <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/productos-quimicos/contaminantes-organicos-persistentes-cop/> (último acceso: 03 de septiembre, 2021).
- (9) Petrović, M.; Gonzalez, S.; Barceló, D. *Trends Anal. Chem.* **2003**, 22, 685 – 696.

- (10) Ripollés-Pascual, F.; Marín-Galvín, R.; Santateresa-Forcada, E.; Lahora-Cano, A.; González-Canal, I. Presencia de Contaminantes Emergentes y Aplicación del E-PRTR en Saneamientos Públicos, *XXXIX Jornadas de AEAS*, **2009**.
- (11) Gobierno de España (COVs): https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos_organicos_volatiles.aspx (último acceso: 03 de septiembre, 2021).
- (12) Hodin, F.; Borén, H.; Grimvall, A.; Karlsson, S. *Water Sci Technol.* **1991**, 24 (3-4), 403 – 410.
- (13) Czaplicka, M. *Sci. Total Environ.* **2004**, 322, 21 – 39.
- (14) Michałowicz, J.; Duda, W. *Pol. J. Environ. Stud.* **2007**, 16, 347 – 362.
- (15) Michałowicz, J. *Pol. J. Environ. Stud.* **2005**, 14, 327 – 333.
- (16) International Chemical Safety Cards: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.listCards3?p_lang=es (último acceso: 03 de septiembre, 2021).
- (17) Olaniran, A. O.; Igbinosa, E. O. *Chemosphere* **2011**, 83, 1297 – 1306.
- (18) Hassine, B. S.; Hammami, B.; Driss, M. R. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2015**, 95, 654 – 660.
- (19) Unión Europea. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2000, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (versión refundida). Diario Oficial de la Unión Europea L 435, 23 de diciembre de **2020**, pp. 1-62.
- (20) Michałowicz, J.; Majsterek, I. *Toxicology* **2010**, 268, 171 – 175.
- (21) Igbinosa, E. O.; Odjadjare, E. E.; Chigor, V. N.; Igbinosa, I. H.; Emoghene, A. O.; Ekhaise, F. O.; Igiehon, N. O.; Idemudia, O. G. *Sci. World J.* **2013**, 2013, 460215.
- (22) Sai, K.; Kang, K.; Hirose, A.; Hasegawa, R.; Trosko, J. E.; Inoue, T. *Cancer Lett.* **2001**, 173, 163 – 174.
- (23) G. Vincent, US EPA Methods 604 and 625; Washington, DC, **1991**, p. 4063.
- (24) Baker, R. W. Membrane Technology and Applications, *John Wiley & Sons, Incorporated*, **2012**. ProQuest Ebook Central: <https://ebookcentral-proquest-com.accedys2.bbt.ull.es/lib/bull-ebooks/detail.action?docID=977928> (último acceso: 03 de septiembre, 2021).
- (25) Kim, S.; Chu, K.; Al-Hamadani, Y. A.J.; Park, C.; Jang, M.; Kim, D.; Yu, M.; Heo, J.; Yoon, Y. *Chem. Eng. J.* **2018**, 335, 896 – 914.

- (26) Radjenović, J.; Petrović, M.; Ventura, F.; Barceló, D. *Water Res.* **2008**, 42, 3601 – 3610.
- (27) Dialynas, E.; Diamadopoulos, E. *Desalination* **2009**, 238, 302 – 311.
- (28) Strathmann, H. *Desalination* **2010**, 264, 268 – 288.
- (29) Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 209, 172 – 184.
- (30) Wang, S.; Zhu, Z. H. *Dyes Pigment.* **2007**, 75, 306 – 314.
- (31) Karthikeyan, T.; Rajgopal, S.; Miranda, R. *J. Hazard. Mater.* **2005**, 124, 192 – 199.
- (32) Garba, Z. N.; Zhou, W.; Lawan, I.; Xiao, W.; Zhang, M.; Wang, L.; Chen, L.; Yuan, Z. *J. Environ. Manage.* **2019**, 241, 59 – 75.
- (33) Gupta, V. K.; Saleh, T. A. *Environ. Sic. Pollunt. Res.* **2013**, 20, 2828 – 2843.
- (34) Soltani, T.; Lee, B. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, 481, 168 – 180.
- (35) Madannejad, S.; Rashidi, A.; Sadeghhassani, S.; Shemirani, F.; Ghasemy E. *J. Mol. Liq.* **2018**, 249, 877 – 885.
- (36) Coughlin, R. W.; Ezra, F. S. *Environ. Sci. Technol.* **1968**, 4, 291 – 297.
- (37) Mattson, J. A.; Mark, H. B.; Malbin, M. D.; Weber, W. J.; Crittenden, J. C. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, 31, 116 – 130.
- (38) Raoov, M.; Mohamad, S.; Abas, M. R. *J. Hazard. Mater.* **2013**, 263, 501 – 516.
- (39) Adeyemi, I.; Sulaiman, R.; Almazroui, M.; Al-Hammadi, A.; AlNashef, I. M. *J. Mol. Liq.* **2020**, 311, 113180.
- (40) Barreto-Rodrigues, M.; Silveira, J.; García-Muñoz, P. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, 5, 838 – 842.
- (41) Yan, H.; Du, Q.; Yang, H.; Li, A.; Cheng, R. *Sci. China Chem.* **2016**, 59, 350 – 359.
- (42) Li, Y.; Li, X.; Dong, C.; Li, Y.; Jin, P.; Qi, J. *Biosens. Bioelectron.* **2009**, 25, 306 – 312.
- (43) Wu, E.; Li, Y.; Huang, Q.; Yang, Z.; Wei, A.; Hu, Q. *Chemosphere* **2019**, 233, 327 – 335.
- (44) Zheng, S.; Yang, Z.; Jo, D.; Park, Y. *Water Res.* **2004**, 38, 2315 – 2322.
- (45) San Miguel, G.; Lambert, S. D.; Graham, N. J. D. *Water Res.* **2001**, 35, 2740 – 2748.
- (46) Taima-Mancera, I.; Rocío-Butista, P.; Pasán, J.; Ayala, J. H.; Ruiz-Pérez, C.; Afonso, A. M.; Lago, A. B.; Pino, V. *Molecules* **2018**, 23, 2869 – 2883.

- (47) Gutiérrez-Serpa, A.; Pacheco-Fernández, I.; Pasán, J.; Pino, V. *Separations* **2019**, 6, 47 – 76.
- (48) Li, H.; Li, G.; Yaghi, O. M. *Nature* **1995**, 378, 703 – 706.
- (49) Ragon, F.; Campo, B.; Yang, Q.; Martineau, C.; Wiersum, A. D.; Lago, A.; Guillermin, V.; Hemsley, C.; Eubank, J. F.; Vishnuvarthan, M.; Taulelle, F.; Horcajada, P.; Vimont, A.; Llewellyn, P.; Daturi, M.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Devic, T.; Clet, G. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 3294 – 3309.
- (50) Küsgens, P.; Rose, M.; Senkovska, I.; Fröde, H.; Henschel, A.; Siegle, S.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, 120, 325 – 330.
- (51) Rocío-Bautista, P.; Pacheco-Fernández, I.; Pasán, J.; Pino, V. *Anal. Chim. Acta* **2016**, 939, 26 – 41.
- (52) Lee, Y.; Jang, M.; Cho, H.; Kwon, H.; Kim, S.; Ahn, W. *Chem. Eng. J.* **2015**, 271, 276 – 280.
- (53) Ding, L.; Yazaydin, A. O. *Microporous Mesoporous Mat.* **2013**, 182, 185 – 190.
- (54) Vermoortele, F.; Ameloot, R.; Vimont, A.; Serre, C.; De Vos, D. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1521 – 1523.
- (55) Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O’keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, 300, 1127 – 1129.
- (56) Furukawa, H.; Cordova, K. C.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, 341, 1230444.
- (57) Safaei, M.; Medhdi-Foroughi, M.; Ebrahimpoor, N.; Jahani, S.; Omid, A.; Khatami, M. *Trends Anal. Chem.* **2019**, 118, 401 – 425.
- (58) Sabouni, R.; Kazemian, H.; Rohani, S. *Chem. Eng. Technol.* **2012**, 35, 1085 – 1092.
- (59) Boldyrev, V. V.; Tkáčová, K. *J. Mater. Synth. Process* **2000**, 8, 121 – 132.
- (60) Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Chem. Mat.* **2017**, 29, 26 – 39.
- (61) Dechnik, J.; Gascon, J.; Doonan, C. J.; Janiak, C.; Sumbly, C. J. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2017**, 56, 9292 – 9310.
- (62) Roberson, L. M.; Liu, Q.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. *J. Membr. Sci.* **2015**, 476, 421 – 431.
- (63) Kalaj, M.; Bentz, K. C.; Ayala, S. Jr.; Palomba, J. M.; Barcus, K. S.; Karayama, Y.; Cohen, S. M. *Chem. Rev.* **2020**.

- (64) Lin, R.; Villacorta-Hernández, B.; Ge, L.; Zhu, Z. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 293 – 312.
- (65) Zhang, Y.; Feng, X.; Li, H.; Chen, Y.; Zhao, J.; Wang, S.; Wang, L.; Wang, B. *Angew. Chem.-Int.Edit.* **2015**, 54, 4259 – 4263.
- (66) Denny, M. S.; Cohen, S. M. *Angew. Chem.-Int.Edit.* **2015**, 54, 9029 – 9032.
- (67) Li, Z.; Yang, J.; Sui, K.; Yin, N. *Mater. Lett.* **2015**, 160, 412 – 414.
- (68) Wang, Ch.; Liu, X.; Chen, J. P.; Li, K. *Sci Rep* **2015**, 5, 16613.
- (69) Zhang, Q.; Yu, J.; Cai, J.; Zhang, L.; Cui, Y.; Yang, Y.; Chen, B.; Qian, G. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 14732 – 14734.
- (70) Liang, L.; Chen, Q.; Jiang, F.; Yuan, D.; Qian, J.; Lv, G.; Liu, L.; Jiang, H.; Hong, M. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 15370 – 15374.
- (71) Tong, M.; Liu, D.; Yang, Q.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Zhong, Ch. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 8534 – 8537.
- (72) Bibi, R.; Wei, L.; Shen, Q.; Tian, W.; Oderinde, O.; Li, N.; Zhou, J. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, 62, 1615 – 1622.
- (73) Jung, B. K.; Hasan, Z.; Jhung, S. H. *Chem. Eng. J.* **2013**, 234, 99 – 105.
- (74) Seo, Y. S.; Khan, N. A.; Jhung, S. H. *Chem. Eng. J.* **2015**, 270, 22 – 27.
- (75) Hasan, Z.; Khan, N. A.; Jhung, S. H. *Chem. Eng. J.* **2016**, 284, 1406 – 1413.
- (76) Cambridge Structural Database: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/researchandconsultancy/ccdcsearch/> (último acceso: 03 de septiembre, 2021).
- (77) Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colón, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9449 – 9451.
- (78) Zhu, H.; Zhang, Q.; Zhu, S. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 16752 – 16757.
- (79) Yu, M.; Wang, Q.; Zhang, M.; Deng, Q.; Chen, D. *RSC Adv.* **2017**, 7, 39471 – 39479.
- (80) Mavukkandy, M. O.; McBride, S. A.; Warsinger, D. M.; Dizge, N.; Hasan, S. W.; Arafat, H. A. *J. Membr. Sci.* **2020**, 610, 118258.
- (81) Ríos-Gómez, J.; Lucena, R.; Cárdenas, S. *Microchem J.* **2017**, 133, 90 – 95.
- (82) Reinsch, H.; Waitschat, S.; Chavan, S. M.; Lillerud, K. P.; Stock, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4490 – 4498.
- (83) Winarta, J.; Shan, B.; McIntyre, S. M.; Ye, L.; Wang, C.; Liu, J.; Mu, B. *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 1347 – 1362.

-
- (84) González-Rodríguez, G.; Taima-Mancera, I.; Lago, A. B.; Ayala, J. H.; Pasán, J.; Pino, V. *Molecules* **2019**, *24*, 3656 – 3670.
- (85) Shiroma, L. Y.; Santhiago, M.; Gobbi, A. L.; Kubota, L. T. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *725*, 44 – 50.
- (86) Gao, G.; Li, S.; Li, S.; Zhao, L.; Wang, T.; Hou, X. *Anal. Chim. Acta* **2018**, *1023*, 35 – 43.
- (87) Emmons, R. V.; Tajali, R.; Gionfriddo, E. *Separations*, **2019**, *6*, 39 – 61.
- (88) Mester, Z.; Sturgeon, R.; Pawliszyn, J. *Spectrosc. Acta Pt. B* **2001**, *56*, 233 – 260.
- (89) Zhang, X.; Yang, Y.; Lv, X.; Wang, Y.; Liu, N.; Chen, D.; Cui, L. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *366*, 140 – 150.
- (90) Tan, K. L.; Hameed, B. H. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *74*, 25 – 48.
- (91) Ho, Y. S.; McKay, G. *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451 – 465.
- (92) Rudzinski, W.; Plazinski, W. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 2470 – 2475.
- (93) Plazinski, W.; Rudzinski, W.; Plazinska, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *152*, 2 – 13.
- (94) Chaemi, F.; Amiri, A. *J. Chromatogr. A* **2020**, *335*, 896 – 914.
- (95) Xue, S.; Wang, Ch.; Wei, Y. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 11921 – 11928.
- (96) Wang, Q.; Li, G., Wang, Ch.; Wu, Q., Wang, Z. *Microchim. Acta* **2020**, *187*, 211.