



Universitat
de les Illes Balears

TESIS DOCTORAL

2023

**DISEÑO DE DISPOSITIVOS IMPRESOS EN 3D
PARA LA EXTRACCIÓN Y DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES AMBIENTALES**

Andreu Figuerola Femenias



Universitat
de les Illes Balears

TESIS DOCTORAL
2023

**Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología
Química**

**DISEÑO DE DISPOSITIVOS IMPRESOS EN 3D
PARA LA EXTRACCIÓN Y DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES AMBIENTALES**

Andreu Figuerola Femenias

Director: Fernando Maya Alejandro

Directora: Gemma Turnes Palomino

Tutora: Gemma Turnes Palomino

Doctor por la Universitat de les Illes Balears



Universitat
de les Illes Balears

Dra. Gemma Turnes Palomino, de la Universitat de les Illes Balears y Dr. Fernando Maya Alejandro de University of Tasmania

DECLARAN:

Que la tesis doctoral que lleva por título *Diseño de dispositivos impresos en 3D para la extracción y degradación de contaminantes ambientales*, presentada por Andreu Figuerola Femenias para la obtención del título de doctor, ha sido dirigida bajo su supervisión.

Y para que así conste firman este documento,

Firmas

Palma de Mallorca, 30 de enero de 2023

Índice

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Resum	v
Abstract	vii
Listado de publicaciones.....	ix
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Técnicas de adsorción.....	3
1.1.1. Polímeros orgánicos y derivados	3
1.1.2. Redes metalo orgánicas y derivados	5
1.2. Degradación de contaminantes	6
1.3. Impresión 3D	7
1.3.1. Modelado por deposición fundida	8
1.3.1.1. Materiales para FDM.....	9
1.3.2. Impresión por SLA	9
1.3.2.1. Materiales para SLA.....	10
1.4. Aplicación de la impresión 3D a la extracción de contaminantes ambientales ..	11
1.5. Compuestos analizados	13
1.5.1. Contaminantes legislados	14
1.5.2. Contaminantes prioritarios	14
1.5.3. Contaminantes emergentes	15
1.6. Referencias	19
Capítulo 2. Objetivos.....	27
2.1. Objetivo general	29
2.2. Objetivos específicos.....	29
Capítulo 3.	31
3.1. Difracción de rayos X	33
3.2. Microscopía electrónica.....	34
3.3. Microscopía de fuerza atómica.....	36

3.4. Termogravimetría	37
3.5. Adsorción-desorción de N ₂	38
3.6. Espectrofotometría ultravioleta-visible	40
3.7. Referencias	41
Capítulo 4. Dispositivos impresos en 3D recubiertos con carbón poroso	43
4.1. Introducción y discusión	45
4.2. Artículo original.....	47
Capítulo 5. Recubrimiento de dispositivos impresos en 3D con matrices mixtas de redes metal orgánicas	49
5.1. Introducción y discusión	51
5.2. Artículo original.....	53
Capítulo 6. Dispositivos cerámicos impresos en 3D recubiertos con carbón para la extracción de bisfenol A y otros contaminantes orgánicos	55
6.1. Introducción y discusión	57
6.2. Artículo original.....	59
Capítulo 7. Conclusiones	61
Anexo	65
Otras publicaciones	67
Comunicaciones en congresos	67

Agradecimientos

Este es el final de un proceso que tras varios años llega a su fin, que con tristeza y alegría pone fin a una de mis etapas más formadoras de mi vida. Hubo momentos duros y largos que costo compaginar trabajo y tesis, pero siempre hay luz al final del túnel.

En especial quiero agradecer a Fernando y a Gemma por confiar en mí y darme la oportunidad de realizar la tesis que, bajo su supervisión, consejos y enseñanzas, hemos compartido buenos momentos.

Tampoco me puedo olvidar de la ayuda y ánimos que me han dado Carlos, Edwin y Laura a la hora de resolver dudas y pasar buenos momentos.

A todos los compañeros que han pasado durante todos estos años por el laboratorio de analítica y materiales, que no son pocos y hemos crecido juntos. Por las charlas que te hacen más feliz la limpieza de material y los congresos tan divertidos que hemos tenido: Mateu, Sandy, Marta, Neus, Esteve, Felipe, Jhon, Daniela y los que me faltan por nombrar.

A mis amigos, por ser la vía de escape a la desconexión, por nuestras juergas pasadas y futuras, esperemos que nunca terminen.

A mi familia, por estar siempre allí, en especial a mi tío Pep. Ya hace tiempo que nos despedimos, pero no hay día que siempre recuerde algo de ti, porque hoy soy así por muchas cosas que aprendí de ti. Me hubiese gustado compartir este momento contigo.

A mis padres, por el apoyo incondicional que he recibido desde el día en que nací y que siempre han confiado en mí.

A Luke, por su amor absoluto, que sin importar el momento siempre te saca una sonrisa.

Para terminar, Brenda, mi mejor amiga, compañera, viajera y prometida. Gracias por formar parte de mi vida y ser mi punto de apoyo en cualquier momento, has hecho que este tiempo haya sido feliz y maravilloso.

Todos sois parte de este trabajo, porque sin todos vosotros, esto no hubiese sido posible, gracias.

Resumen

La impresión 3D ha sido identificada como una de las tecnologías clave para el desarrollo de nuevos productos y servicios y, si bien se está utilizando cada vez más para fines científicos, las enormes posibilidades de esta tecnología en campos como el de la Química han sido apenas explotadas.

Una de las limitaciones en la aplicación de dispositivos impresos en 3D para la separación y eliminación de contaminantes es la baja área superficial de los mismos. Así, la presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la incorporación de materiales porosos, de elevada área superficial, a soportes impresos en 3D para la mejora de sus características texturales y propiedades de adsorción y la aplicación de los dispositivos así obtenidos a la extracción y degradación de contaminantes ambientales de interés. El recubrimiento se ha llevado a cabo mediante tres técnicas distintas: deposición y fijación por curado UV, deposición mediante el uso de tintas y calcinación directa sobre el dispositivo.

En primer lugar, se ha desarrollado un procedimiento sencillo y muy versátil para la incorporación de un carbón derivado de un polímero hiperentrecruzado a un soporte impreso en 3D, que consiste, simplemente, en la puesta en contacto del material y el soporte en la fase previa al curado de este último, en la que su superficie es blanda y adherente. El dispositivo final obtenido ha sido utilizado como agitador magnético para la extracción de rodamina B, habiendo demostrado gran capacidad de extracción ($1,04 \text{ g m}^{-2}$) y una excelente reciclabilidad, pudiendo ser reutilizado más de 10 ciclos consecutivos.

En segundo lugar, se ha optimizado la preparación de tintas mediante la mezcla de una red metalo-orgánica ZIF-67 y una dispersión de fluoruro de polivinilideno (PVDF) en dimetilformamida, que han sido posteriormente utilizadas para el recubrimiento homogéneo de soportes fabricados mediante impresión 3D. Los dispositivos así preparados han sido utilizados para la degradación catalítica, usando peroximonodisulfato como agente oxidante, de distintos colorantes orgánicos, consiguiendo la completa degradación de los mismos en menos de 30 minutos. Los dispositivos han demostrado ser además reutilizables y reproducibles entre sí. De la misma manera, se ha recubierto una columna impresa en 3D con ZIF-67 para la degradación de rodamina B en flujo y se ha demostrado que el dispositivo preparado es capaz de catalizar eficientemente la degradación de hasta 500 mL de muestra a un

caudal de 2 mL min^{-1} , pudiendo además trabajar a flujos muy elevados sin que se hayan detectado problemas de sobrepresión.

Finalmente, mediante impresión 3D, se han fabricado soportes cerámicos robustos y con una mayor estabilidad, tanto térmica como química, que han sido recubiertos con una capa de PVDF para, mediante calentamiento posterior en atmósfera inerte, obtener de forma sencilla y directa un dispositivo recubierto con un carbón poroso. Los dispositivos así preparados han sido evaluados para la extracción de bisfenol A, mostrando una rápida cinética de adsorción, alta capacidad de extracción ($122,5 \text{ mg g}^{-1}$) y excelente reusabilidad, manteniendo una capacidad de extracción superior al 90% después de 10 ciclos de extracción consecutivos. Los dispositivos han demostrado también ser eficientes en la extracción, individual o simultánea, de otros contaminantes como son: 4-tert-butilfenol, 4-tert-octilfenol, diclofenaco, acetaminofeno, ibuprofeno, verde de malaquita y azul de metileno, incluso en muestras reales de agua de pozo y agua residual.

Resum

La impressió 3D ha estat identificada com una de les tecnologies clau per al desenvolupament de nous productes i serveis i, si bé s'està utilitzant cada vegada més per a fins científics, les possibilitats enormes d'aquesta tecnologia en camps com el de la Química han estat a penes explotades.

Una de les limitacions en l'aplicació de dispositius impresos en 3D per a la separació i l'eliminació de contaminants és la baixa àrea superficial dels mateixos. Així, aquesta Tesi Doctoral s'ha centrat en l'estudi de la incorporació de materials porosos, d'elevada àrea superficial, a suports impresos en 3D per a la millora de les seves característiques texturals i propietats d'adsorció i l'aplicació dels dispositius així obtinguts a la extracció i degradació de contaminants ambientals d'interès. El recobriment s'ha dut a terme mitjançant tres tècniques diferents: deposició i fixació per curat UV, deposició mitjançant l'ús de tintes i calcinació directa sobre el dispositiu.

En primer lloc, s'ha desenvolupat un procediment senzill i molt versàtil per incorporar un carbó derivat d'un polímer hiperentrecruat a un suport imprès en 3D, que consisteix, simplement, en la posada en contacte del material i el suport a la fase prèvia del curat d'aquest darrer, en què la superfície és tova i adherent. El dispositiu final obtingut ha estat utilitzat com a agitador magnètic per a l'extracció de rodamina B, i ha demostrat gran capacitat d'extracció ($1,04 \text{ g m}^{-2}$) i una reciclabilitat excel·lent, i es pot reutilitzar per més de 10 cicles consecutius.

En segon lloc, s'ha optimitzat la preparació de tintes mitjançant la barreja d'una xarxa metal·loorgànica ZIF-67 i una dispersió de fluorur de polivinilidè (PVDF) en dimetilformamida, que han estat posteriorment utilitzades per al recobriment homogeni de suports fabricats mitjançant impressió 3D. Els dispositius així preparats han estat utilitzats per a la degradació catalítica, usant peroximonodisulfat com a agent oxidant, de diferents colorants orgànics, aconseguint la completa degradació dels mateixos en menys de 30 minuts. Els dispositius són a més reutilitzables i reproduïbles entre si. De la mateixa manera, s'ha recobert una columna impresa en 3D amb ZIF-67 per a la degradació de rodamina B en flux i s'ha demostrat que el dispositiu preparat és capaç de catalitzar eficientment la degradació de fins a 500 mL de mostra a un cabal de 2 mL min^{-1} , podent a més treballar a fluxos molt elevats sense que s'hagin detectat problemes de sobrepressió.

Finalment, mitjançant impressió 3D, s'han fabricat suports ceràmics robusts i amb una major estabilitat, tant tèrmica com química, que han estat recoberts amb una capa de

PVDF per, mitjançant escalfament posterior en atmosfera inert, obtenir de forma senzilla i directa un dispositiu recobert amb un carbó porós. Els dispositius preparats així han estat avaluats per a l'extracció de bisfenol A, mostrant una ràpida cinètica d'adsorció, alta capacitat d'extracció ($122,5 \text{ mg g}^{-1}$) i excel·lent reusabilitat, mantenint una capacitat d'extracció superior al 90% després de 10 cicles d'extracció consecutius. Els dispositius han demostrat també ser eficients en l'extracció, individual o simultània, d'altres contaminants com són: 4-tert-butilfenol, 4-tert-octilfenol, diclofenac, acetaminofè, ibuprofè, verd de malaquita i blau de metilè, fins i tot en mostres reals d'aigua de pou i aigua residual.

Abstract

3D printing has been identified as one of the key technologies for the development of new products and services and, although it is being used more and more for scientific purposes, the enormous possibilities of this technology in fields such as Chemistry have barely been exploited.

One of the limitations in the application of 3D printed devices for the separation and removal of contaminants is their low surface area. Thus, this Doctoral Thesis has focused on the study of the incorporation of porous materials, with a high surface area, to 3D printed supports to improve their textural characteristics and adsorption properties and the application of the devices obtained to the extraction and degradation of environmental pollutants of interest. The coating has been carried out using three different techniques: deposition and fixation by UV curing, deposition using inks and direct calcination on the device.

In the first place, a simple and highly versatile procedure has been developed for the incorporation of a carbon derived from a hypercrosslinked polymer into a 3D printed support, which simply consists of putting the material and the device into contact in the phase prior to curing of the support in which its surface is soft and adherent. The final device obtained has been used as a magnetic stirrer for the extraction of rhodamine B and has shown a high extraction capacity ($1,04 \text{ g m}^{-2}$) and excellent recyclability, being able to be reused for more than 10 consecutive cycles.

Secondly, the preparation of inks has been optimized by mixing a metallo-organic network ZIF-67 and a dispersion of polyvinylidene fluoride (PVDF) in dimethylformamide, which have subsequently been used for the homogeneous coating of supports manufactured by 3D printing. The devices prepared have been used for the catalytic degradation, using peroxydisulfate as an oxidizing agent, of different organic dyes, achieving their complete degradation in less than 30 minutes. The devices are also reusable and reproducible between each other. In the same way, a 3D printed column has been coated with ZIF-67 for the degradation in flow of rhodamine B and it has been shown that the prepared device is capable of efficiently catalysing the degradation of up to 500 mL of sample at a flow rate of 2 mL min^{-1} and can also work at very high flows without overpressure problems having been detected.

Finally, through 3D printing, robust ceramic supports, of greater thermal and chemical stability, have been manufactured, and have been coated with a layer of PVDF to, by subsequent heating in an inert atmosphere, obtain a porous carbon coated device in a

simple and direct way. The devices prepared have been evaluated for the extraction of bisphenol A, showing rapid adsorption kinetics, high extraction capacity ($122,5 \text{ mg g}^{-1}$) and excellent reusability, maintaining an extraction capacity greater than 90% after 10 consecutive extraction cycles. The devices have also shown to be efficient in the extraction, individual or simultaneous, of other contaminants such as: 4-tert-butylphenol, 4-tert-octylphenol, diclofenac, acetaminophen, ibuprofen, malachite green and methylene blue, even in real samples of well water and wastewater.

Listado de publicaciones

La siguiente tesis doctoral es un compendio de las siguientes publicaciones.

1. **Hiperporous carbon-coated 3D printed devices.**

Autores: D.A.V. Medina, A. Figuerola, F. Rodríguez, A.J. Santos-Neto, C. Palomino Cabello, G. Turnes Palomino, V. Cerdà, F. Maya

Revista: Applied Materials Today

Año: 2019

Volumen: 14

Páginas: 29 - 34

DOI: 10.1016/j.apmt.2018.11.001

Índice de impacto: 8,013

2. **Metal-organic framework mixed-matrix coatings on 3D printed devices.**

Autores: A. Figuerola, D.A.V. Medina, A.J. Santos-Neto, C. Palomino Cabello, V. Cerdà, G. Turnes Palomino, F. Maya

Revista: Applied Materials Today

Año: 2019

Volumen: 16

Páginas: 21 - 27

DOI: 10.1016/j.apmt.2019.04.011

Índice de impacto: 8,013

3. **Carbon@ceramic 3D printed devices for bisphenol A and other organic contaminants extraction.**

Autores: A. Figuerola, F. Rodríguez, C. Palomino Cabello, G. Turnes Palomino.

Revista: Separation and Purification Technology

Año: 2022

Volumen: 299

Páginas: 121749

DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121749

Índice de impacto: 9,136

Capítulo 1.

Introducción

1.1. Técnicas de adsorción

Entre las diversas técnicas disponibles para la separación y eliminación de contaminantes, la adsorción se ha convertido en uno de los métodos más atractivos, gracias a su bajo coste, simplicidad y eficiencia.¹⁻³ La adsorción es una operación en la que se busca la separación de un componente disuelto en un gas o líquido por retención sobre un sólido (adsorbente). Los procesos de adsorción sobre la superficie de un sólido se dividen en dos categorías en función de la fortaleza de la interacción adsorbente-adsorbato: física, que da lugar a la adsorción física o fisisorción; y química, que conduce a la adsorción química o quimisorción.⁴

La adsorción física implica solamente fuerzas dispersivas, por lo que los calores de adsorción son bajos, del orden del calor latente de vaporización o sublimación del adsorbato, y se trata de un fenómeno reversible.⁵ Es además inespecífica, produciéndose en todas las posiciones superficiales, y puede progresar más allá de la monocapa. En el caso de la quimisorción, sin embargo, la adsorción implica la formación de enlaces químicos con calores de adsorción más elevados, en el intervalo de 40-200 kJ mol⁻¹, y no se da en toda la superficie sino en sitios específicos denominados centros activos.

Existe multitud de materiales que se pueden utilizar como adsorbentes. La elección de uno u otro dependerá principalmente de la aplicación. Entre ellos, gracias a su elevada superficie específica y alta porosidad, destacan los materiales porosos. Dentro de los materiales porosos podemos distinguir varios tipos: materiales totalmente inorgánicos (como las zeolitas), materiales híbridos formados por una parte orgánica y otra parte inorgánica (como las redes metalorgánicas o MOFs, del inglés Metal Organic Frameworks) y materiales totalmente orgánicos denominados polímeros orgánicos porosos (POPs, del inglés Porous Organic Polymers). A continuación, se describen brevemente aquellos de los que se ha hecho uso en este trabajo.

1.1.1. Polímeros orgánicos y derivados

En los últimos años existe un creciente interés por la preparación de polímeros orgánicos porosos.⁶ Los más conocidos son los PIMs⁷ (del inglés Polymers of Intrinsic Microporosity), COFs⁸ (del inglés Covalent Organic Frameworks), los CMPs⁹ (del inglés Conjugated Microporous Polymers) y los HCPs¹⁰ (del inglés Hypercrosslinked Polymers) (Figura 1). Estos últimos, los polímeros hiperentrecruzados, fueron descubiertos en la década de 1930 y, desde entonces, están siendo ampliamente investigados para su aplicación en diferentes campos.¹¹

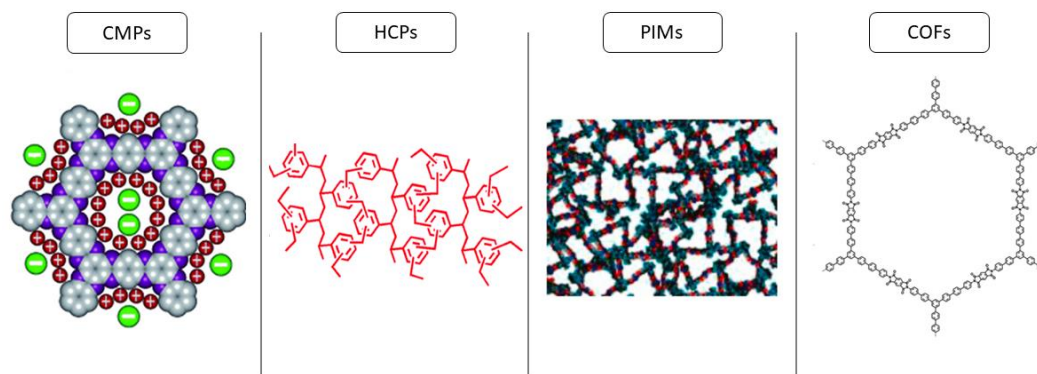


Figura 1. Clasificación de los polímeros orgánicos porosos

La reticulación de estos materiales se consigue mediante reacciones de alquilación de Friedel-Craft (Figura 2). Este proceso sintético consiste, generalmente, en una reacción polimérica entre dos compuestos catalizada por ácidos de Lewis. Esta reacción bloquea las cadenas en posiciones específicas, generando una estructura porosa rígida con áreas superficiales que oscilan entre los 600 y los 2000 m² g⁻¹. Dado que este tipo de polímeros crecen, en general, de manera aleatoria, no suelen presentar orden, es decir, son compuestos amorfos o semicristalinos.

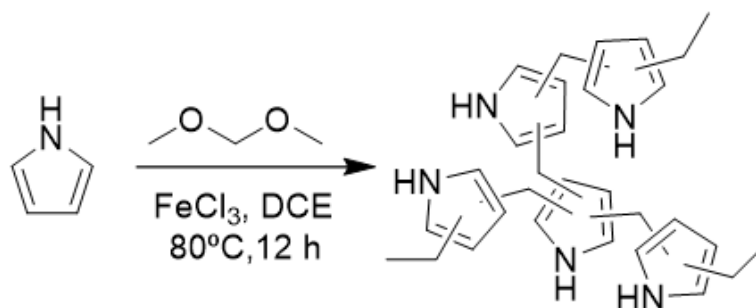


Figura 2. Esquema de la reacción de obtención del HCP de pirrol

Dependiendo del tipo de aplicación que se les quiera dar, este tipo de compuestos pueden presentar algunos inconvenientes. En concreto, al ser introducidos en disoluciones acuosas pueden liberar compuestos que hayan quedado sin reaccionar o degradarse por contacto con el agua. Una alternativa que reviste interés es su uso como precursores para la obtención de carbones porosos mediante calcinación en atmósfera inerte. Los carbones así obtenidos suelen presentar características similares a los polímeros precursores con la ventaja de ser más estables.

1.1.2. Redes metalo orgánicas y derivados

Las redes metal orgánicas (Metal Organic Framework, MOF) son compuestos formados por ligandos orgánicos y centros o agregados metálicos unidos entre sí. Como resultado de dicha unión se suelen obtener redes cristalinas altamente porosas que dan lugar a materiales ligeros y con una gran área superficial y una elevada porosidad.¹² Dada la gran diversidad de centros metálicos y de ligandos orgánicos que se pueden utilizar en la síntesis de estos compuestos, los MOFs constituyen una familia de compuestos muy amplia y variada tanto en cuanto composición como a estructura. Además, existe la posibilidad de llevar a cabo la funcionalización química, tanto de los ligandos orgánicos como de los centros metálicos que forman parte de la estructura del material, y, de esta manera, introducir en la red de estos sólidos una gran variedad de grupos funcionales.^{13,14} Dependiendo de su composición, los MOFs pueden tener propiedades distintas, desde propiedades magnéticas,¹⁵ a propiedades catalíticas,^{16,17} luminiscentes¹⁸ o quiralidad,¹⁹ entre otras, lo que les da potencial aplicación en campos muy variados, incluido su uso en extracción en fase sólida (Solid Phase Extraction, SPE) como se plantea en este trabajo.^{20,21}

Una de las familias de MOFs más estudiadas, dada su estabilidad, tanto térmica como hidrotermal, es la familia ZIF (del inglés Zeolitic Imidazole Frameworks), que incluye diversos miembros con composiciones, texturas porosas e incluso estructuras distintas. Las redes metalo-orgánicas pertenecientes a esta familia se caracterizan por presentar topologías tipo zeolita (Figura 3) y estar formadas por centros metálicos unidos mediante ligandos imidazol. El ángulo que forma el imidazol con los centros metálicos es similar al que forman los átomos de silicio con el oxígeno en las zeolitas (aproximadamente de 145°), de ahí la analogía.

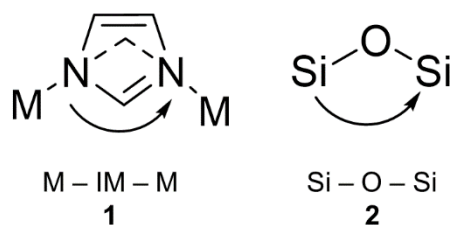


Figura 3. Comparación del ángulo formado por el anillo de imidazol con los centros metálicos (1) en los ZIFs y el enlace silicio-oxígeno-silicio (2) en zeolitas

Los centros metálicos más utilizados para la síntesis de los ZIFs son el Zn^{2+} y el Co^{2+} , mientras que, de los distintos derivados del imidazol, el más comúnmente usado es el 2-metilimidazol. De la unión de iones cobalto con ligandos 2-metilimidazol (HMIIm) se obtiene la red metalo-orgánica ZIF-67 (Figura 4), que presenta una estructura cúbica tipo sodalita (SOD), perteneciente al grupo espacial $I4\bar{3}m$, y cavidades de 11,4 Å de diámetro a las que se accede a través de anillos de seis miembros de 3,3 Å.

La síntesis de estas redes metalo-orgánicas es sencilla. Se suelen obtener mediante síntesis solvotermal, que requiere simplemente de la mezcla de dos disoluciones, una que contiene el ligando orgánico y otra el precursor metálico, y mantener dicha mezcla a temperatura ambiente por un tiempo que puede oscilar entre 2 y 24 horas.

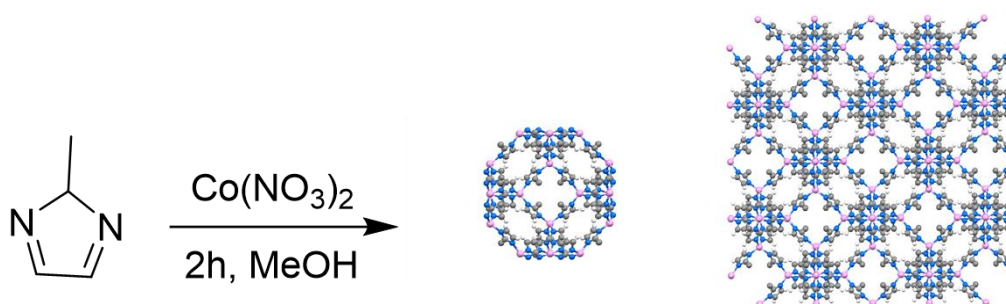


Figura 4. Esquema del proceso de síntesis del ZIF-67

Al igual que en el caso de los polímeros orgánicos, las redes metalo-orgánicas también se han utilizado como precursores para la preparación de carbones porosos mediante calcinación en atmósfera inerte del MOF precursor. Como resultado de dicha carbonización, los ligandos orgánicos se descomponen formando una red porosa que actúa de esqueleto, mientras que los centros metálicos presentes en el MOF se agregan y distribuyen en el carbón en forma de partículas metálicas. Los carbones obtenidos mantienen la morfología del material y suelen presentar estructuras altamente porosas y superficies específicas muy elevadas. Además, muestran ciertas ventajas frente a sus precursores, tales como mayores estabilidades química y térmica y, en algunos casos, nuevas propiedades, como, por ejemplo, en el caso del ZIF-67, cuyo carbón derivado presenta propiedades magnéticas.^{22,23}

1.2. Degradación de contaminantes

Otra de las técnicas más utilizadas en la eliminación de contaminantes del medio es su degradación, siendo los procesos de oxidación avanzada (POA) algunos de los más

comúnmente utilizados para ello. Entre ellos, destacan el tratamiento con ozono, los procesos electroquímicos, los procesos Fenton y la fotocatalisis. En todos ellos se generan, directa o indirectamente, radicales libres altamente oxidantes, que conducen a la degradación de los compuestos orgánicos presentes en el medio.²⁴

Entre los distintos oxidantes que se pueden utilizar, destaca por su poder oxidativo el peroxidisulfato (PMS). Este compuesto se puede activar mediante calor o luz ultravioleta, entre otros medios. En los últimos años, se está investigando también la remediación de la contaminación orgánica del suelo y el agua mediante oxidación con PMS activado con catalizadores heterogéneos como óxidos u otros compuestos de metales de transición o diversos materiales basados en carbono.²⁵⁻²⁷ La activación del PMS pone en marcha un mecanismo que incluye la formación de radicales libres como el radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), el radical hidroxilo ($\cdot OH$) y el radical sulfato ($SO_4^{\cdot-}$).²⁸ Todos ellos tienen un alto potencial de oxidación ($E^0 = 2,6 V$) y no son selectivos, lo que permite la degradación, mediante mineralización parcial o completa, de un amplio abanico de contaminantes ambientales.²⁹⁻³³ Así, por ejemplo, Chen y col. utilizaron un carbono magnético dopado con cobalto y nitrógeno para la degradación de rodamina B en agua logrando degradaciones de prácticamente el 100% en tiempos inferiores a 20 minutos,³⁰ mientras que, más recientemente, Wang & Wang han demostrado la eficacia de un carbón, también dopado con cobalto, en la activación del PMS para la degradación de contaminantes emergentes como atrazina, nitrobeneno, bisfenol A, fenol and 4-clorofenol.³¹ También ha sido reportado, con buenos resultados, el uso de óxidos de plata como catalizadores de la activación de PMS para la degradación de diversos compuestos fenólicos y colorantes³² o de materiales, como hidróxidos dobles de Fe y Co, en la activación del PMS para la degradación de antibióticos de la familia de las quinolonas, lográndose en este último caso, para varios de ellos, porcentajes de degradación cercanos al 90% en menos de 12 minutos.³³

1.3. Impresión 3D

La impresión 3D, que forma parte de las tecnologías claves de la cuarta revolución industrial,³⁴ ofrece un gran número de oportunidades para el desarrollo de nuevos productos en prácticamente cualquier sector.³⁵ La impresión 3D (o manufacturación aditiva) hace referencia a un conjunto de tecnologías que nos permiten crear objetos tridimensionales mediante la superposición de capas sucesivas de un determinado material.³⁶ El desarrollo de la tecnología en impresión 3D ha permitido un gran avance en la fabricación de prototipos, facilitando la realización de diseños más complejos en

un tiempo más corto y la adaptación de los mismos a gusto del consumidor. Sus aplicaciones, incluido su uso para fines científicos, han aumentado significativamente en los últimos años.³⁷⁻³⁹

Aunque, según la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM, del inglés, American Society for Testing and Materials),⁴⁰ se pueden diferenciar siete tipos de impresión 3D, la estereolitografía (SLA, del inglés, Stereolithography) y el modelado por deposición fundida (FDM, del inglés, Fused Deposition Modeling) son las modalidades más utilizadas, gracias al coste moderado tanto de las impresoras como de los materiales usados para imprimir.

1.3.1. Modelado por deposición fundida

Esta técnica fue desarrollada por S. Scott Crump a finales de los años 80, y posteriormente patentada y comercializada por la empresa Stratasys.⁴¹ La técnica consiste en la fusión de un filamento polimérico o de una mezcla de polímero/partículas. Dicho filamento, que se encuentra enrollado formando una bobina, pasa por una boquilla donde se calienta a una temperatura que depende del polímero con el que se está trabajando, para así poder ser extruido. La impresora mueve continuamente la boquilla, siguiendo de forma precisa un camino prefijado, a la vez que va depositando el material fundido sobre una superficie más fría (Figura 5). Cuando el material caliente se solidifica, se repite el mismo procedimiento y así se va construyendo la pieza capa por capa.

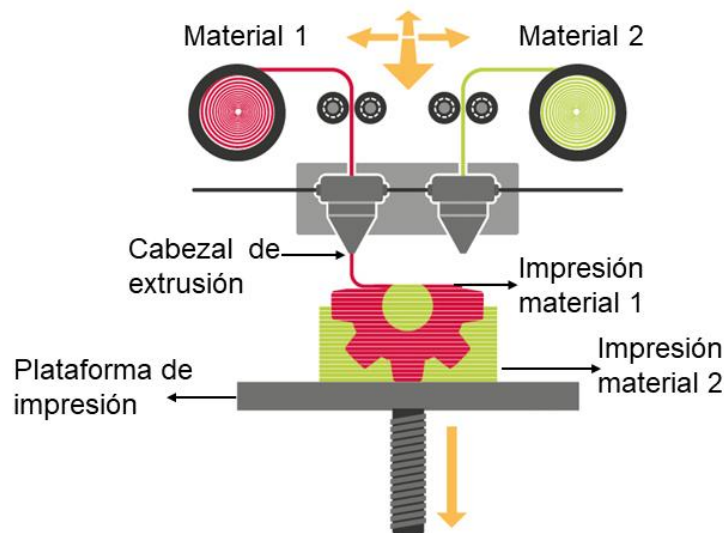


Figura 5. Esquema de funcionamiento de una impresora por FDM⁴²

El auge de las impresoras de modelado por deposición fundida se inició al finalizar la protección de la patente y ponerse en marcha su libre comercialización. Ello conllevó que una impresora de la gama más básica, que podía costar alrededor de 14.000 US\$,

pasase a tener un precio de unos 300 US\$, lo que supuso un incremento drástico de su comercialización y el que, en los últimos años, se haya convertido en una de las técnicas de manufacturación aditiva más desarrolladas y en la que todavía se están dando más cambios.

1.3.1.1. Materiales para FDM

Existen una gran variedad de filamentos para FDM. Además, al tratarse de una tecnología en desarrollo, siguen apareciendo de forma continua nuevos tipos de materiales en el mercado. Los filamentos más utilizados por excelencia son el de ácido poliláctico (PLA) y el de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS).⁴³ Cabe mencionar que, en los últimos años, el ABS ha sido desplazado por el PLA debido a los vapores nocivos que el primero genera al ser extruido.⁴⁴ Además de estos dos tipos, existen otros muchos como el de nylon, el de policarbonato, el de polipropileno o los filamentos elásticos, entre otros. Actualmente se están empezando a implementar filamentos que añaden partículas sólidas a los plásticos, como pueden ser partículas de madera, cerámica, grafeno o metales, entre otros, para así conseguir dispositivos finales con características físicas y químicas distintas.

1.3.2. Impresión por SLA

La impresión por SLA fue descubierta por Charles Hull a principios de los años 80, y patentada y comercializada a finales de los 90 por 3D Systems.⁴⁵ En este caso se parte de una resina líquida compuesta por una mezcla de monómeros, oligómeros y un fotoiniciador que, mediante la acción de la luz ultravioleta generada por un láser, polimeriza para crear una capa sólida. En este tipo de impresión 3D la resina líquida suele encontrarse en una cubeta situada en la parte inferior de la impresora, mientras que la plataforma de impresión está situada en la parte superior (Figura 6). De esta manera, para llevar a cabo la impresión, la plataforma se sumerge en la resina líquida y, una vez sumergida, un láser ubicado también en la parte inferior mapea un área de sección transversal (capa), a través del fondo del tanque, solidificando el material. Posteriormente la plataforma de impresión se sumerge nuevamente en la resina para crear la siguiente capa y así sucesivamente hasta finalizar el proceso de impresión.

Al terminar la impresión, las piezas impresas se encuentran en un estado primario⁴⁶ que necesita de un postprocesado para llegar al estado final y conseguir las propiedades físicas y químicas esperadas. En primer lugar, las piezas deben lavarse con alcohol isopropílico (isopropanol) para eliminar el exceso de resina líquida que puede quedar sobre los dispositivos impresos. Una vez retirada toda la resina líquida, se deja secar el

dispositivo a temperatura ambiente, a lo que sigue un proceso de postcurado,⁴⁷ que varía dependiendo del tipo de material. Esta etapa de postcurado incluye la introducción de la pieza 3D en un horno ultravioleta, para completar la fotopolimerización de los monómeros y oligómeros que conforman la resina.

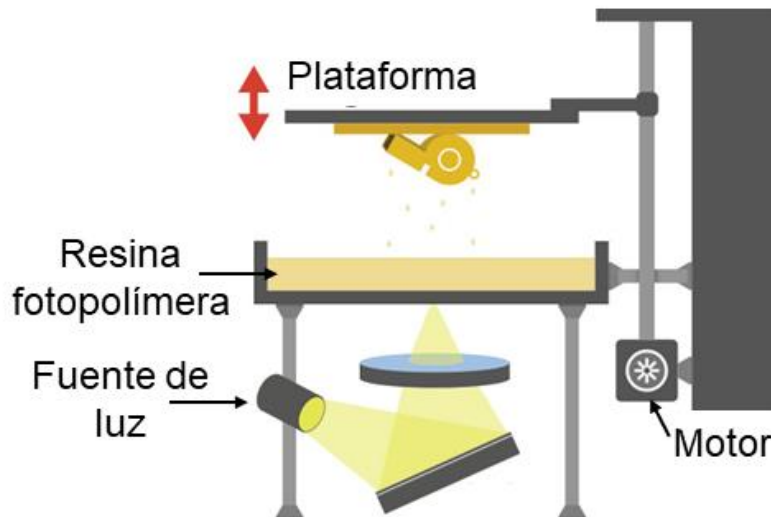


Figura 6. Esquema de funcionamiento de una impresora por SLA⁴⁸

Como en el caso anterior, tras finalizar la protección de la patente, el precio de las impresoras 3D se vio drásticamente reducido. Aun así, a diferencia de las impresoras de FDM, en el caso de las de SLA el coste inicial suele ser más elevado. Las de gama más básica suelen tener precios del orden de los 1.000 US\$ pudiendo llegar las de gama alta a los 10.000 US\$. Esta diferencia se justifica en la mayor precisión que se suele lograr con este tipo de impresión, además de que los componentes de las impresoras SLA tienen un precio más elevado.

1.3.2.1. Materiales para SLA

En el caso de la impresión por SLA no existe tanta variedad de materiales como en el de la impresión FDM. Al tratarse de resinas líquidas su composición suele ser bastante similar. Lo más común es que sean una mezcla de monómeros y oligómeros de metacrilato, de la que se suele desconocer la fórmula exacta, ya que suele estar protegida por el secreto comercial. Todas las resinas contienen además un fotoiniciador, que es el responsable de iniciar la reacción de fotopolimerización de la resina al incidir la luz sobre ella. Es también frecuente que contengan un inhibidor de la polimerización cuya función es prevenir que la resina líquida solidifique con el tiempo, haciendo que éstas sean más duraderas. En la impresión por SLA cada empresa fabrica sus propias resinas poliméricas que no son compatibles entre diferentes marcas.

1.4. Aplicación de la impresión 3D a la extracción de contaminantes ambientales

Las aplicaciones científicas de la impresión 3D han ido en aumento en los últimos años (Figura 7). Por lo que hace a la aplicación de dispositivos impresos en 3D para el tratamiento y/o purificación de agua también ha crecido significativamente, pasando de menos de 20 publicaciones en el año 2010 a casi un millar en 2021.

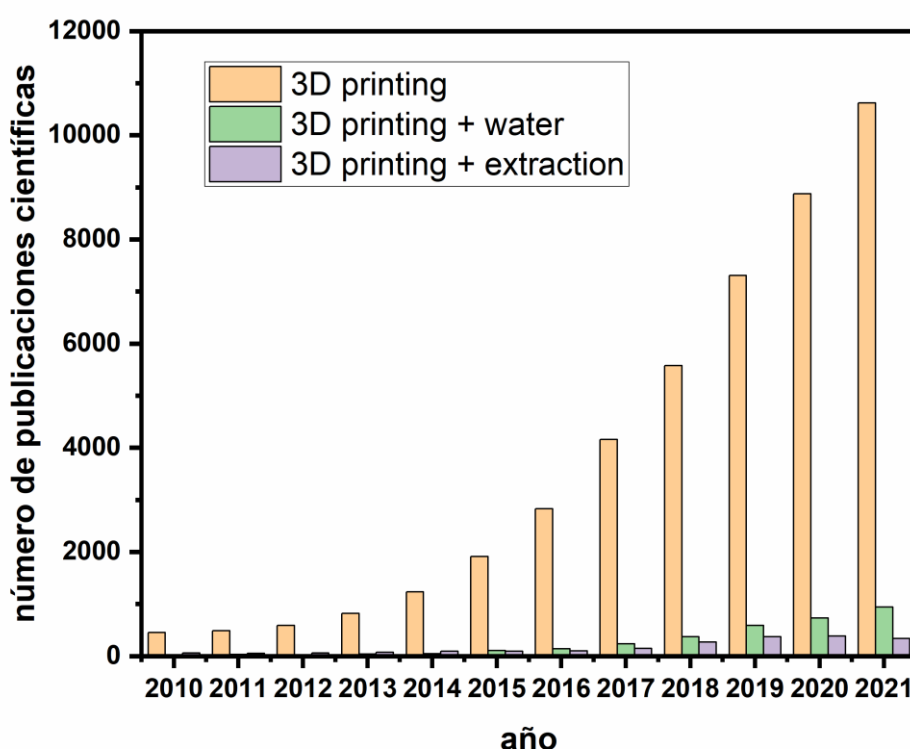


Figura 7. Número de publicaciones relacionadas con “3D printing”, “3D printing + water” y “3D printing + extraction” por año. Información obtenida de la base de datos Web of Science

En este campo, la impresión 3D se ha usado para la fabricación de dispositivos que permitan tanto la preconcentración de diferentes analitos previa a su detección y análisis, como para la extracción/eliminación de distintos contaminantes ambientales. Algunos ejemplos son: el diseño y desarrollo de dispositivos 3D para la preconcentración y determinación de Cr (VI),⁴⁶ un metal muy tóxico para el medio ambiente,⁴⁹ la fabricación de cápsulas de alcohol polivinílico (PVA), en las que encapsular ferrato (VI), para su aplicación en la degradación fotocatalítica de microcontaminantes,⁵⁰ o la

preparación membranas 3D recubiertas de una fina capa de polietersulfona para la filtración y eliminación de aceite en muestras de agua,⁵¹ entre otros.

Muchas aplicaciones relevantes en el campo de la extracción y/o separación química no pueden verse beneficiadas de la impresión 3D, ya que los materiales obtenidos tienen una escasa área superficial (aprox. $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), no siendo útiles para este tipo de aplicaciones. Además, los polímeros que suelen utilizarse en técnicas de impresión 3D carecen de la funcionalidad química adecuada para la extracción de contaminantes ambientales tanto de origen orgánico como inorgánico. La gran ventaja de dichos polímeros impresos en 3D es, sin embargo, su gran procesabilidad, que permite moldearlos prácticamente en cualquier forma imaginable.

Por otro lado, materiales porosos como los MOFs y sus derivados presentan una gran porosidad con superficies específicas, en general, superiores a los $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y que, en algunos casos, pueden llegar a superar los $4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dada su elevada porosidad, estos materiales resultan muy adecuados para su uso en procesos de extracción. Además, su composición puede ser modificada de forma relativamente sencilla, pudiendo variar de esta manera su funcionalidad química. No obstante, dichos materiales suelen presentar tamaños de partícula muy pequeños, en el intervalo de los 10 nm hasta los 10 μm , y morfologías irregulares lo que dificulta su empaquetamiento en forma de columnas para su aplicación directa.

En este contexto, es de gran interés combinar dispositivos obtenidos mediante impresión 3D con materiales porosos para dar lugar a una nueva generación de dispositivos altamente moldeables y con elevada superficie específica y funcionalidad química (Figura 8), que permita a su vez desarrollar nuevas aplicaciones en el campo de las separaciones químicas y la purificación de aguas.



Figura 8. Esquema representativo de la idea propuesta para esta tesis doctoral

1.5. Compuestos analizados

El crecimiento de la población y el desarrollo industrial están generando que cada vez se introduzca un mayor número de compuestos contaminantes en el medioambiente. El agua es un recurso natural que está presente en todos los ecosistemas e indispensable para la vida, por lo que es de suma importancia su cuidado. Para muchos de estos contaminantes ya existe legislación al respecto. Sin embargo, el continuo desarrollo de las técnicas analíticas, y la mejora de sus prestaciones en cuanto a sensibilidad y selectividad, ha puesto de manifiesto la presencia en los distintos compartimentos ambientales de un gran número de nuevas sustancias tóxicas de las que todavía se desconocen sus posibles efectos sobre la salud y el medio ambiente y sobre las que aún no se ha legislado. Estas sustancias que incluyen desde productos farmacéuticos hasta aditivos de los plásticos, o productos cosméticos y de higiene personal, entre otros, reciben el nombre de contaminantes emergentes.

Actualmente, en el marco legislativo, podemos clasificar los contaminantes en tres grupos: legislados, prioritarios y emergentes, los cuales se describen a continuación.

1.5.1. Contaminantes legislados

Al grupo de contaminantes para los que existen valores paramétricos legislados, se ha incorporado recientemente el bisfenol A (Figura 9), que ha sido incluido por primera vez como parámetro de calidad de agua destinada al consumo humano en la directiva (UE) 2020/2184⁵² publicada en diciembre de 2020.

El bisfenol A tiene uno de los volúmenes de producción más elevados del planeta. Su uso principal es como materia prima para la producción industrial de resinas epoxi, biberones, papeles térmicos, sulfuros y pesticidas, curtientes de cuero, dispersantes de tintes, aditivos de fibra, etc.⁵³ El bisfenol A está catalogado como disruptor endocrino,⁵⁴ siendo además bioacumulable, por lo que, puede tener importantes efectos negativos tanto sobre la población humana como sobre los animales. Por tal motivo, la Unión Europea, así como Estados Unidos, Canadá, China y otros países han promulgado leyes y reglamentos para restringir su uso. No obstante, este compuesto se sigue utilizando en un gran número de países y, por lo tanto, son necesarios estudios que permitan su detección y eliminación del medio ambiente.

1.5.2. Contaminantes prioritarios

Los contaminantes prioritarios son 45 compuestos que se encuentran listados en la directiva 2013/39/UE.⁵⁵ Se trata de sustancias persistentes, bioacumulables y tóxicas, que pueden permanecer en el medio acuático por largos periodos de tiempo y suponen un alto riesgo para el medio ambiente ya que, generalmente, son compuestos que no se consiguen eliminar con los tratamientos convencionales. Por este motivo para una buena gestión del agua es de vital importancia su estudio, monitorización y eliminación.

Dentro de este grupo de contaminantes se encuentra el 4-tert-octilfenol (Figura 9), una sustancia utilizada principalmente en aditivos, emulgentes, emulsiones y que presenta un alto riesgo para los seres humanos y animales al tratarse de un disruptor endocrino y un agente sensibilizante.⁵⁶

La directiva 2013/39/UE incluye además una lista de sustancias en observación de las que la información disponible indica que pueden suponer un riesgo significativo para el medio acuático, pero para las que los datos de seguimiento son insuficientes. Esta lista es actualizada cada dos años por lo que está en constante modificación. En esta lista inicial se incluyó el diclofenaco, que fue eliminado por la Comisión (Decisión de Ejecución (UE) 2018/840⁵⁷) tras el análisis de los datos obtenidos entre ambas publicaciones. No obstante, en la actualidad, numerosas publicaciones lo consideran un contaminante emergente.⁵⁸⁻⁶⁰

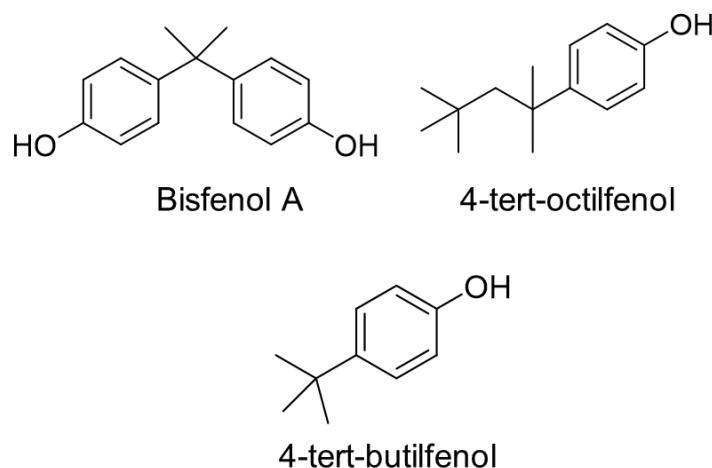


Figura 9. Estructura química de los fenoles analizados: bisfenol A, 4-tert-octilfenol y 4-tert-butilfenol

1.5.3. Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son compuestos no legislados que están presentes de manera frecuente en el medio ambiente y de los que se desconoce su efecto sobre el mismo, por lo que, al igual que los incluidos en la lista de observación citada anteriormente, son compuestos que no se encuentran regulados, de los que se necesita estudiar sus propiedades ecotoxicológicas y sus posibles riesgos medioambientales, y son candidatos a regulaciones futuras.⁶¹

Dentro de este grupo se incluyen sustancias con usos diversos y con características fisicoquímicas, toxicología e implicaciones medioambientales muy variadas, como productos farmacéuticos, pesticidas, aditivos de plásticos, drogas ilícitas, colorantes o productos de cuidado personal, entre otros. La mayor parte de estos contaminantes se introducen en el medio acuático a través de las aguas residuales, ya que los procesos llevados a cabo en las plantas de tratamiento de las mismas suelen ser ineficientes para muchas de estas sustancias con su consiguiente liberación al medio ambiente.⁶¹

Dentro de este grupo encontramos algunos fenoles como el 4-tert-butilfenol (Figura 9). Este compuesto se emplea como aditivo, emulgente o pesticida. Como el resto de los fenoles descritos, este compuesto presenta un riesgo para la salud y el medio ambiente por ser un disruptor endocrino, además de sensibilizante y tóxico para la reproducción.⁶²

Otro importante grupo de contaminantes emergentes son los productos farmacéuticos, presentes tanto en los residuos de la industria farmacéutica, de los hospitales y de los hogares, como de ganaderías y piscifactorías. Entre ellos, el diclofenaco, el acetaminofeno y el ibuprofeno (Figura 10) son de uso habitual. Estos fármacos

pertenecen al grupo de antiinflamatorios no esteroideos, y actúan inhibiendo la síntesis de prostaglandinas para eliminar el dolor y/o la inflamación.

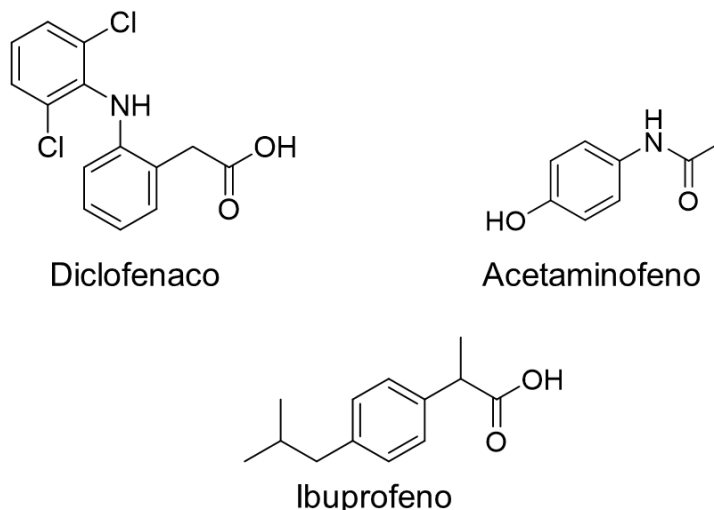


Figura 10. Estructura de los fármacos analizados: diclofenaco, acetaminofeno e ibuprofeno

El diclofenaco se utiliza tanto en animales como humanos por lo que, en general, se produce una introducción continua del mismo al medio a través de los residuos de industrias farmacéuticas, hospitales y drenajes domésticos. Siendo así, el destino final del compuesto son las plantas de tratamiento de aguas residuales que, sin embargo, son incapaces de eliminarlo, por lo que ingresa nuevamente al ciclo del agua. Recientes estudios han confirmado los múltiples impactos negativos que puede tener el diclofenaco sobre los organismos vivos al tratarse de un compuesto cardiotoxico, hepatotóxico, nefrotóxico, neurotóxico, genotóxico y hemotóxico.⁶³

El acetaminofeno, conocido generalmente como paracetamol, es un analgésico y antiinflamatorio común que se utiliza prácticamente en todo el mundo sin receta médica. Se trata de un compuesto hepatotóxico y nefrotóxico que, en ocasiones, se ha asociado con problemas de insuficiencia renal. Está demostrado que los procesos de tratamiento convencionales aplicados en las plantas de tratamiento de aguas residuales no logran eliminar por completo el acetaminofeno, ya que se ha detectado en efluentes de aguas residuales, aguas superficiales, ríos, agua potable y aguas subterráneas en concentraciones en el rango de 6 a 65 $\mu\text{g L}^{-1}$.⁶⁴

Por último, otro fármaco utilizado frecuentemente como analgésico y antiinflamatorio es el ibuprofeno. Su producción a escala mundial es elevada y es un medicamento listado

como esencial según la Organización Mundial de la Salud (OMS). Este compuesto se ha detectado en aguas superficiales y residuales de diversos países como España, Alemania, Brasil y Estados Unidos, habiendo mostrado toxicidad para diferentes organismos acuáticos.⁶⁵

Finalmente, otro importante grupo de contaminantes emergentes, dado su amplio uso tanto en la industria textil como en curtiduría, cosmética, alimentación, medicina humana y veterinaria, son los colorantes. La industria textil es el sector donde se usa una mayor cantidad de tintes para la producción de diferentes tejidos. Se estima que en el mundo se emplean aproximadamente más de 700 mil toneladas anuales de estos productos,⁶⁶ por lo que es probable que una pequeña parte termine en el medio acuático. La presencia de colorantes en aguas subterráneas y superficiales puede provocar cambios graves en los ecosistemas acuáticos. La mayor parte de estos compuestos son, además, tóxicos para los organismos vivos, al tratarse de agentes mutagénicos y cancerígenos.

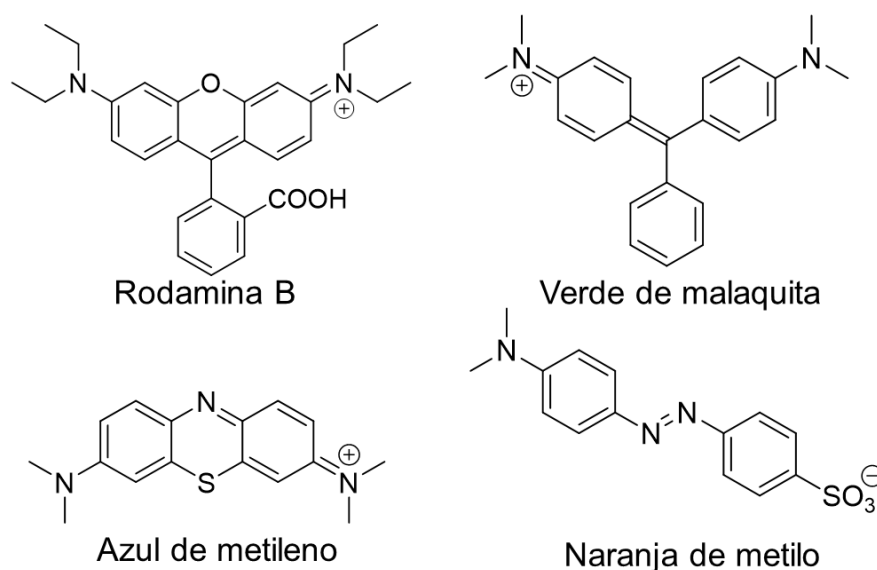


Figura 11. Estructura de los colorantes analizados: Rodamina B, verde de malaquita, azul de metileno, naranja de metilo

La rodamina B es uno de los principales colorantes orgánicos utilizado en la industria alimentaria y cosmética. Se ha comprobado que una alta exposición a este contaminante puede provocar cáncer. Debido a su toxicidad este compuesto se ha empezado a prohibir, aunque todavía es empleado en distintas industrias de tintes.⁶⁷ El verde de malaquita es otro colorante ampliamente utilizado en la industria del cuero, la seda y el papel. Este compuesto presenta una demanda química de oxígeno

prácticamente igual a cero, lo que indica que se trata de un contaminante poco biodegradable. Puede ser genotóxico, mutagénico, teratogénico y cancerígeno para los seres vivos. El azul de metileno se trata de un compuesto muy utilizado para teñir algodón, madera y seda. Entre sus efectos nocivos está el poder causar quemaduras por contacto con los ojos, por inhalación, dar lugar a breves períodos de respiración rápida o dificultosa, y, por ingesta, producir sensación de ardor y causar náuseas, vómitos sudoración profusa, confusión mental y metahemoglobinemia.⁶⁸ Por último el naranja de metilo como el resto de colorantes descritos es muy usado en la industria textil y puede causar también problemas respiratorios, intestinales y náuseas.⁶⁹

Dados los graves problemas que representa, para el ecosistema acuático y los seres vivos, cualquiera de las sustancias descritas, resulta indispensable el desarrollo de metodologías que permitan su control y seguimiento, así como su degradación y eliminación de los distintos compartimentos ambientales.

1.6. Referencias

1. Yu, M. Wang, L., Hu, L., Li, Y., Luo, D. & Mei, S. Recent applications of magnetic composites as extraction adsorbents for determination of environmental pollutants. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **119**, 115611 (2019).
2. Hashemi, B., Zohrabi, P. & Dehdashtian, S. Application of green solvents as sorbent modifiers in sorptive-based extraction techniques for extraction of environmental pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **109**, 50–61 (2018).
3. Li, W. K. & Shi, Y. P. Recent advances and applications of carbon nanotubes based composites in magnetic solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **118**, 652–665 (2019).
4. Garcia Martinez, J. & Pérez Pariente, J. Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. Publicaciones y ediciones digitales de la Universidad de Alicante. (2003).
5. Huber, F., Berwanger, J., Polesya, S., Mankovsky, S., Ebert, H. & Giessibl, F. J. Chemical bond formation showing a transition from physisorption to chemisorption. *Science* **366**, 235–238 (2019).
6. Dawson, R., Cooper, A. I. & Adams, D. J. Nanoporous organic polymer networks. *Progress in Polymer Science* **37**, 530–563 (2012).
7. Wang, Y., Ghanem, B. S., Alghunaimi, F., Pinnau, I. & Han Y. Polymers of intrinsic microporosity for energy-intensive membrane-based gas separations. *Materials Today Nano* **3**, 69–95 (2018).
8. Wang, H., Wang, H., Wang, Z., Tang, L., Zeng, G., Xu, P., Chen, M., Xiong, T., Zhou, C., Li, X., Huang, D., Zhu, Y., Wang, Z. & Tang J. Covalent organic framework photocatalysts: structures and applications. *Chemical Society Reviews* **49**, 4135–4165 (2020).
9. Lee, J. S. M. & Cooper, A. I. Advances in Conjugated Microporous Polymers. *Chemical Reviews* **120**, 2171–2214 (2020).
10. Tan, L. & Tan, B. Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications. *Chemical Society Reviews* **46**, 3322–3356 (2017).
11. Waheed, A., Baig, N., Ullah, N. & Falath, W. Removal of hazardous dyes, toxic metal ions and organic pollutants from wastewater by using porous hyper-cross-linked polymeric materials: A review of recent advances. *Journal of Environmental*

- Management* **287**, 112360 (2021).
12. Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999** **402**, 276–279 (1999).
 13. Denny, M. S., Kalaj, M., Bentz, K. C. & Cohen, S. M. Multicomponent metal-organic framework membranes for advanced functional composites. *Chemical Science* **9**, 8842–8849 (2018).
 14. Li, H. Y., Zhao, S. N., Zang, S. Q. & Li, J. Functional metal–organic frameworks as effective sensors of gases and volatile compounds. *Chemical Society Reviews* **49**, 6364–6401 (2020).
 15. López-Cabrelles, J. Mañas-Valero, S., Vitórica-Yrezábal I.J., Siskins, M., Lee, M., Steeneken P.G., Van der Zant, H.S.J., Mínguez-Espallargas, G. & Coronado, F. Chemical Design and Magnetic Ordering in Thin Layers of 2D Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Journal of the American Chemical Society* **143**, 18502–18510 (2021).
 16. Parra-Cabrera, C., Achille, C., Kuhn, S. & Ameloot, R. 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors. *Chemical Society Reviews* **47**, 209–230 (2018).
 17. Yang, D. & Gates, B. C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catalysis*. **9**, 1779–1798 (2019).
 18. Yang, G.-L., Jiang, X.-L., Xu, H. & Zhao, B. Applications of MOFs as Luminescent Sensors for Environmental Pollutants. *Small* **17**, 2005327 (2021).
 19. Ariga, K., Mori, T., Kitao, T. & Uemura, T. Supramolecular Chiral Nanoarchitectonics. *Advanced Materials* **32**, 1905657 (2020).
 20. Tchinsa, A., Hossain, M. F., Wang, T. & Zhou, Y. Removal of organic pollutants from aqueous solution using metal organic frameworks (MOFs)-based adsorbents: A review. *Chemosphere* **284**, 131393 (2021).
 21. Gao, Q., Xu, J. & Bu, X.-H. Recent advances about metal–organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater. *Coordination Chemistry Reviews* **378**, 17–31 (2019).
 22. Yang, Y., Ma, X., Yang, C., Wang, Y., Cheng, J., Zhao, J., Dong, X. & Zhang Q. Eco-friendly and acid-resistant magnetic porous carbon derived from ZIF-67 and

- corn stalk waste for effective removal of imidacloprid and thiamethoxam from water. *Chemical Engineering Journal* **430**, 132999 (2022).
23. Zhong, G., Liu, D. & Zhang, J. The application of ZIF-67 and its derivatives: adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 1887–1899 (2018).
 24. Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A. & Daud, W. M. A. W. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *Journal of Environmental Management* **198**, 78–94 (2017).
 25. Wang, W., Chen, M., Wang, D., Yan, M. & Liu, Z. Different activation methods in sulfate radical-based oxidation for organic pollutants degradation: Catalytic mechanism and toxicity assessment of degradation intermediates. *Science of the Total Environment* **772**, 145522 (2021).
 26. Sun, J., Wu, T., Liu, Z., Shao, B., Liang, Q., He, Q., Lou, S., Zhao, C. & Huang, D. Peroxymonosulfate activation induced by spinel ferrite nanoparticles and their nanocomposites for organic pollutants removal: A review. *Journal of Cleaner Production* **346**, 131143 (2022).
 27. Gao, Y., Wang, Q., Ji, G. & Li, A. Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials. *Chemical Engineering Journal* **429**, 132387 (2022).
 28. Zhou, X., Zhao, Q., Wang, J., Chen, Z. & Chen, Z. Nonradical oxidation processes in PMS-based heterogeneous catalytic system: Generation, identification, oxidation characteristics, challenges response and application prospects. *Chemical Engineering Journal* **410**, 128312 (2021).
 29. Matzek, L. W. & Carter, K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere* **151**, 178–188 (2016).
 30. Chen, X., Zhou, J., Yang, H., Wang, H., Li, H., Wu, S. & Yang, W. PMS activation by magnetic cobalt-N-doped carbon composite for ultra-efficient degradation of refractory organic pollutant: Mechanisms and identification of intermediates. *Chemosphere* **287**, 132074 (2022).
 31. Wang, S. & Wang, J. Single atom cobalt catalyst derived from co-pyrolysis of vitamin B₁₂ and graphitic carbon nitride for PMS activation to degrade emerging pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental* **321**, 122051 (2023).
 32. Ruan, X. Zhou, S., Yin, C., Bai, J., Zhang, X., Khan, A., Xu, A. & Li, X. Insight into

- the catalytic performance of silver oxides towards peroxymonosulfate activation for pollutants degradation: Efficiency, mechanism and stability. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **642**, 128674 (2022).
33. Yang, Z., Li, X., Huang, Y., Chen, Y., Wang, A., Wang, Y., Li, C., Hu, Z. & Yan, K. Facile synthesis of cobalt-iron layered double hydroxides nanosheets for direct activation of peroxymonosulfate (PMS) during degradation of fluoroquinolones antibiotics. *Journal of Cleaner Production* **310**, 127584 (2021).
 34. Schwab, K. The Fourth Industrial Revolution: what it means and how to respond. *World Economic Forum* 1–7 (2016). Disponible en: <https://www.weforum.org/agenda/2016/01/the-fourth-industrial-revolution-what-it-means-and-how-to-respond/>. (Acceso: 17 de enero de 2023)
 35. Lee, J.-Y., An, J. & Chua, C. K. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. *Applied Materials Today* **7**, 120–133 (2017).
 36. Au, A. K., Huynh, W., Horowitz, L. F. & Folch, A. 3D-Printed microfluidics. *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 3862–3881 (2016).
 37. Tijjing, L. D., Dizon, J. R. C., Ibrahim, I., Nisay, A. R. N., Shon H. K. & Advincula R. C. 3D printing for membrane separation, desalination and water treatment. *Applied Materials Today* **18**, 100486 (2020).
 38. Tetsuka, H. & Shin, S. R. Materials and technical innovations in 3D printing in biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B* **8**, 2930–2950 (2020).
 39. Chen, G., Xu, Y., Kwok, P. C. L. & Kang, L. Pharmaceutical Applications of 3D Printing. *Additive Manufacturing* **34**, 101209 (2020).
 40. ISO/ASTM DIS 52900 Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and vocabulary. (2020). Disponible en: <https://www.iso.org/standard/74514.html>. (Acceso: 18 de enero de 2023)
 41. Hull, C. W., Spence, S.T., Albert, D.J., Smalley, D.R., Harlow, R.A., Tarnoff, H.L., Nguyen, H.D., Lewis, C.W., Vorgitch, T.J. & Remba, D.Z. Method and apparatus for production of high resolution three-dimensional objects by stereolithography. Patent No. 5184307. (1989).
 42. Ricoh 3D Technologies Modelado por deposición fundida Proceso de impresión 3D. Disponible en: <https://rapidfab.ricoh-europe.com/es/tecnologias/fdm/>. (Acceso: 18 de enero de 2023)

43. Daminabo, S. C., Goel, S., Grammatikos, S. A., Nezhad, H. Y. & Thakur, V. K. Fused deposition modeling-based additive manufacturing (3D printing): techniques for polymer material systems. *Materials Today Chemistry* **16**, 100248 (2020).
44. Farcas, M. T., Mckinney, W., Qi, C., Mandler, K. W., Battelli, L., Friend, S. A., Stefaniak, A. B., Jackson, M., Orandle, M., Winn, A., Kashon, M., Lebouf, R. F., Russ, K. A., Hammond, D. R., Burns, D., Ranpara, A., Thomas, T. A., Matheson J. & Qian Y. Pulmonary and systemic toxicity in rats following inhalation exposure of 3-D printer emissions from acrylonitrile butadiene styrene (ABS) filament. *Inhalation Toxicology* **32**, 403–418 (2020).
45. Hull, C. W., Spence, S. T., Albert, D. J., Smalley, D. R., Harlow, R. A., Stinebaugh, P., Tarnoff, H. L., Nguyen, H. D., Lewis, C. W., Vorgitch, T. J. & Remba D. Z. Method and apparatus for production of high resolution three-dimensional objects by stereolithography. Patent No. 5184307 (1989).
46. Calderilla, C., Maya, F., Cerdà, V. & Leal, L. O. Direct photoimmobilization of extraction disks on “green state” 3D printed devices. *Talanta* **202**, 67–73 (2019).
47. Stansbury, J. W. & Idacavage, M. J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. *Dental Materials* **32**, 54–64 (2016).
48. Stereolithography (SLA) | 3DPrinting.Lighting. Available at: <https://www.3dprinting.lighting/3d-printing-technologies/stereolithography/>. (Acceso: 18 de enero de 2023)
49. Rahman, Z. & Singh, V. P. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment* **191**, 1–21 (2019).
50. Czölderová, M., Behúl, M., Filip, J., Zajíček, P., Grabic, R., Vojs-Stanová, A., Gál, M., Híves, J., Ryba, J., Rybanská, M., Brandeburová, P. & Mackulak, T. 3D printed polyvinyl alcohol ferrate(VI) capsules: Effective means for the removal of pharmaceuticals and illicit drugs from wastewater. *Chemical Engineering Journal* **349**, 269–275 (2018).
51. Al-Shimmery, A., Mazinani, S., Ji, J., Chew, Y. M. J. & Mattia, D. 3D printed composite membranes with enhanced anti-fouling behaviour. *Journal of Membrane Science* **574**, 76–85 (2019).

52. Comisión de la Unión Europea. Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (versión refundida). **53**, 1689–1699 (2013).
53. Liu, J., Zhang, L., Lu, G., Jiang, R., Yan, Z. & Li, Y. Occurrence, toxicity and ecological risk of Bisphenol A analogues in aquatic environment – A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **208**, 111481 (2021).
54. Tang, Y., Li, Y., Zhan, L., Wu, D., Zhang, S., Pang, R. & Xie, B. Removal of emerging contaminants (bisphenol A and antibiotics) from kitchen wastewater by alkali-modified biochar. *Science of the Total Environment* **805**, 150158 (2022).
55. Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas 1-17 (2013).
56. Olaniyan, L. W. B., Okoh, O. O., Mkwetshana, N. T. & Okoh, A. I. Environmental Water Pollution, Endocrine Interference and Ecotoxicity of 4-tert-Octylphenol: A Review. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **248**, 81–109 (2020).
57. Comisión Europea. Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161 de la Comisión, de 4 de agosto de 2020, 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 32–35 (2020).
58. Shamsudin, M. S., Azha, S. F. & Ismail, S. A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **10**, 107541 (2022).
59. Cantarella, M., Carroccio, S. C., Dattilo, S., Avolio, R., Castaldo, R., Puglisi, C. & Privitera, V. Molecularly imprinted polymer for selective adsorption of diclofenac from contaminated water. *Chemical Engineering Journal* **367**, 180–188 (2019).
60. Alessandretti, I., Riguetto, C. V. T., Nazari, M. T., Rosseto, M. & Dettmer, A. Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9**, 106743 (2021).
61. Khan, N. A., Khan, S- U., Ahmed, S., Farooqi, I. H., Yousefi, M., Mohammedi, A. A. & Changani, F. Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **122**,

- 115744 (2020).
62. Makhatova, A., Ulykbanova, G., Sadyk, S., Sarsenbay, K., Atabaev, T. S. Inglezakis, V. J. & Pouloupoulos, S. G. Degradation and mineralization of 4-tert-butylphenol in water using Fe-doped TiO₂ catalysts. *Scientific Reports* **9**, 19284 (2019).
 63. Sathishkumar, P., Meena, R. A. A., Palanisami, T., Ashokkumar, V., Palvannan, T. & Gu, F. L. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. *Science of the Total Environment* **698**, 134057 (2020).
 64. Chaouchi, S. & Hamdaoui, O. Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant. *Separation and Purification Technology* **129**, 32–40 (2014).
 65. Mathias, F. T., Fockink, D. H., Disner, G. R., Prodocimo, V., Ribas, J. L. C., Ramos, L. P., Cestari, M. M. & Silvia de Assis, C. Effects of low concentrations of ibuprofen on freshwater fish *Rhamdia quelen*. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **59**, 105–113 (2018).
 66. Tkaczyk, A., Mitrowska, K. & Posyniak, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the Total Environment* **717**, 137222 (2020).
 67. Balasurya, S., Okla, M. K., Mohebaldin, A., Al-ghamdi, A. A., Abdel-Maksoud, M. A., Almunqedhi, B., AbdElgawad, H., Thomas, A. M., Raju, L. L. & Khan S. S. Self-assembling of 3D layered flower architecture of BiOI modified MgCr₂O₄ nanosphere for wider spectrum visible-light photocatalytic degradation of rhodamine B and malachite green: Mechanism, pathway, reactive sites and toxicity prediction. *Journal of Environmental Management* **308**, 114614 (2022).
 68. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. & Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal Hazardous Materials* **177**, 70–80 (2010).
 69. Yuvaraja, G., Chen, D., Pathak, J. L., Long, J., Subbaiah, M. V., Wen, J. & Pan, C. Preparation of novel aminated chitosan schiff's base derivative for the removal of methyl orange dye from aqueous environment and its biological applications. *International Journal of Biological Macromolecules* **146**, 1100–1110 (2020).

Capítulo 2.

Objetivos

2.1. Objetivo general

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, el objetivo general de esta tesis doctoral es el desarrollo de dispositivos, mediante combinación de materiales porosos y soportes impresos en 3D, para su aplicación en la extracción y degradación de contaminantes ambientales.

2.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos abordados en esta Tesis Doctoral, para dar cumplimiento al objetivo general son los siguientes:

1. Síntesis y caracterización de un carbón poroso derivado de un pirrol hiperentrecruzado e incorporación de este a un dispositivo 3D en su estado primario. Evaluación de la aplicación de los dispositivos así obtenidos como agitadores magnéticos para la extracción de colorantes.
2. Síntesis y caracterización de una red metalo-orgánica de la familia ZIF-67 e incorporación, mediante mezcla con PVDF, sobre diferentes dispositivos 3D. Aplicación a la degradación de colorantes orgánicos.
3. Preparación y caracterización de un dispositivo cerámico recubierto con un carbón derivado de PVDF mediante calcinación del polímero previamente incorporado al mismo. Aplicación del dispositivo obtenido a la extracción de fenoles, colorantes y otros contaminantes emergentes

Capítulo 3.

Fundamentos de técnicas instrumentales

3.1. Difracción de rayos X

El análisis cristalográfico de los materiales obtenidos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, una técnica no destructiva que consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra. Como resultado se obtiene un difractograma cuyas características dependen de la estructura del material.¹

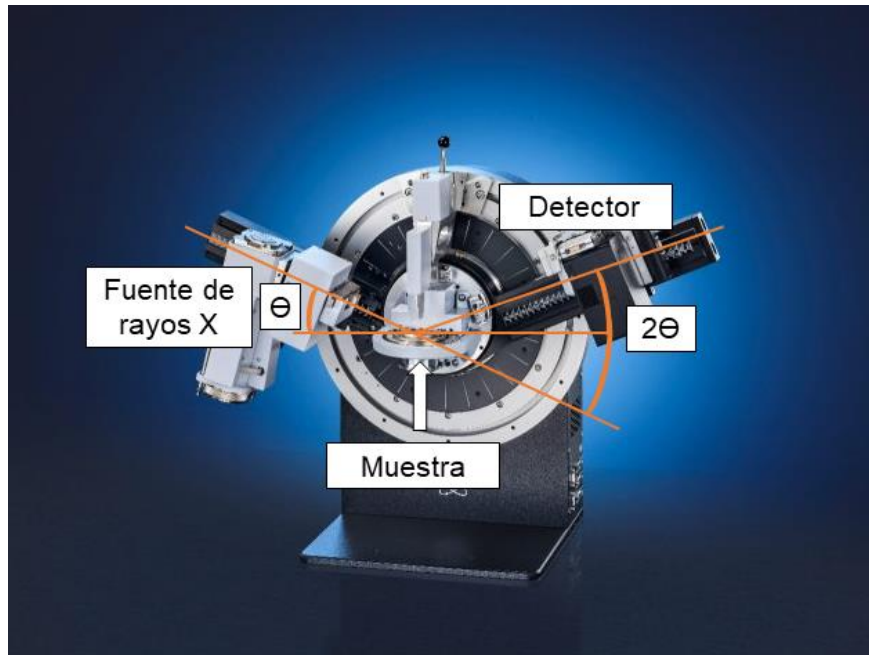


Figura 12. Esquema de un difractómetro de rayos X reproducido de ² con permiso de *Bruker*

Cuando el sólido es cristalino, el fenómeno de difracción cumple con la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad (1)$$

Donde:

- n es un número entero
- λ es la longitud de onda de la radiación incidente
- d es el espacio interplanar
- θ es el ángulo de difracción
- hkl son los índices de Miller

El patrón de difracción representa la intensidad de la radiación difractada frente al ángulo de difracción (2θ), de manera que, a partir de él, se pueden determinar los ángulos de difracción. Con estos valores, aplicando la ley de Bragg, se pueden obtener los espacios interplanares y, con ellos, asignar los índices de Miller a las diferentes reflexiones y

determinar la simetría cristalina y los parámetros de red (dimensiones y ángulos de la celda unidad).³ El patrón de difracción es además característico para cada tipo estructural de manera que la difracción constituye una técnica muy valiosa para la identificación de los sólidos por comparación de los difractogramas obtenidos con los recogidos en las bases de datos.

En esta tesis para los estudios de difracción se ha hecho uso de un difractómetro *Bruker D8 Advance* equipado con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, un filtro de níquel y un detector dispersivo de energía unidimensional modelo LYNXEYE, siendo las condiciones de trabajo: voltaje de 40 kV, intensidad de 40 mA y apertura de rendijas de 0,68 mm.

3.2. Microscopía electrónica

Para la caracterización morfológica de los sólidos y dispositivos preparados se hizo uso de la microscopía electrónica, tanto en su modalidad de transmisión (TEM) como de barrido (SEM).⁴

La microscopía electrónica se basa en el envío de un haz de electrones sobre la muestra y en el registro, haciendo uso de un detector adecuado, del resultado de la interacción de dichos electrones con la superficie del material estudiado.⁵ Un cañón de electrones produce un haz monocromático de electrones acelerados que es, posteriormente, focalizado hacia la muestra, mediante lentes electromagnéticas condensadoras. En el momento en que el haz de electrones choca con ella se producen distintos fenómenos que dan lugar a diferentes señales.

Así, por ejemplo, parte de los electrones produce interacciones inelásticas con los átomos de la muestra. Si la energía de estos electrones es suficiente para superar la función de trabajo del sólido, se emiten electrones secundarios, que son la base de la microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy), además de radiación X. El número de electrones secundarios que salen de la muestra depende del ángulo de incidencia del haz y de la topografía de la superficie del material. Por lo tanto, si se recogen estos electrones secundarios es posible obtener una imagen de la superficie con gran profundidad de campo. Además, también es posible obtener información sobre la composición química de la muestra mediante el análisis de la energía de los rayos X producidos (EDAX, Energy Dispersive X-Ray Analysis).

Por otro lado, si el potencial aplicado es lo suficientemente alto, parte de los electrones (dependiendo del espesor y composición de la muestra) pueden ser transmitidos o dispersados elásticamente (difractados), siendo su análisis la base de la microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy). En este caso, es necesario utilizar muestras muy delgadas para que el haz de electrones pueda atravesarlas y minimizar las interacciones del haz con los átomos de la muestra.

En las figuras 13 y 14 se muestra un esquema del recorrido de los electrones en un microscopio SEM y en uno TEM, respectivamente.

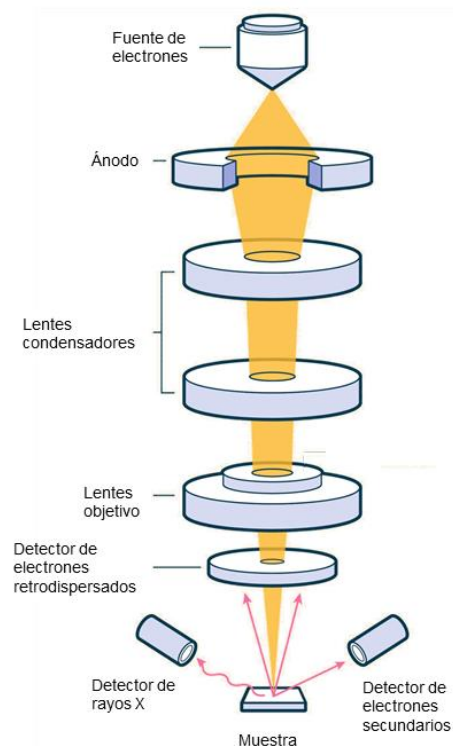


Figura 13. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido reproducido de ⁶ con permiso de *Technology Networks*

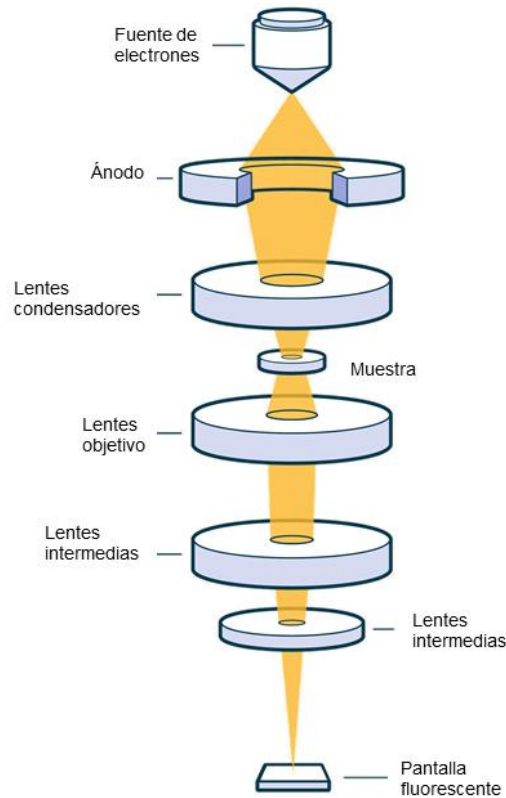


Figura 14. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión reproducido de ⁶ con permiso de *Technology Networks*

Las imágenes de SEM que se muestran en la presente Tesis Doctoral se han obtenido con un microscopio electrónico de barrido *Hitachi S-3400N*, trabajando a 15 kV. Para su obtención, las muestras se recubrieron con una fina capa de oro de unos 20 nm de espesor para evitar la acumulación de carga eléctrica y obtener imágenes con mejor definición. Para el análisis de la composición se hizo uso de un detector de rayos X *Bruker AXS XFlash 4010 EDS* acoplado al microscopio.

Para la obtención de las imágenes de TEM se ha hecho uso de un microscopio electrónico de transmisión *Hitachi H-600 ABS*, trabajando a 50 kV. Las muestras se dispersaron en agua con ayuda de un dispersante (Triton X-100) al 1% y se depositaron sobre una rejilla de cobre. Tras secarse a temperatura ambiente por más de 24 horas se introdujeron en el TEM para la obtención de las correspondientes imágenes.

3.3. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) se basa en el barrido de la superficie de la muestra con una punta, generalmente de acero, de tamaño del orden de nanómetros, y en la medición de las fuerzas de interacción atómica o molecular que se producen entre

ambas.⁷ De esta forma se puede registrar continuamente la topografía de la superficie, y obtener una imagen topográfica de la misma con una resolución de nanómetros.

Las imágenes mostradas en esta Tesis Doctoral se han obtenido con un microscopio de fuerza atómica *Veeco NanoScope IV MultiMode*. Para su obtención, las muestras se dispersaron en agua y se depositaron sobre una superficie de mica, donde se dejaron al aire a temperatura ambiente hasta que estuvieron completamente secas.

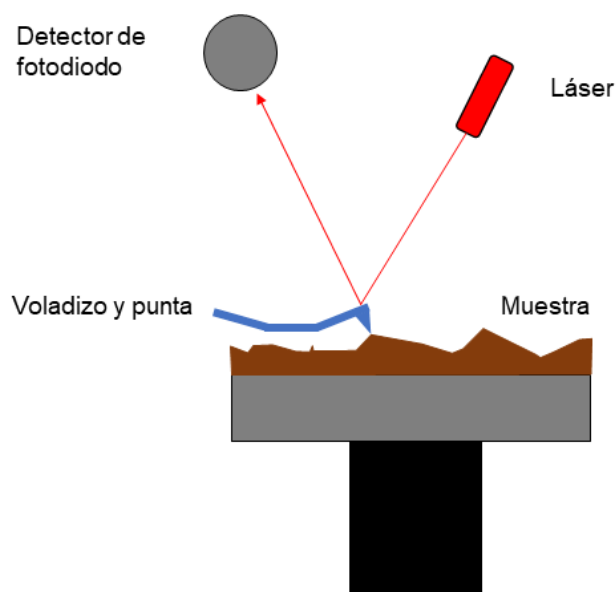


Figura 15. Esquema de funcionamiento de la microscopía de fuerza atómica

3.4. Termogravimetría

La termogravimetría es una técnica que registra la variación de masa en función de la temperatura a lo largo del tiempo.⁸ El análisis se puede llevar a cabo en distintas condiciones, como por ejemplo en flujo de aire o de nitrógeno. El resultado que se obtiene se denomina termograma y aporta información sobre la estabilidad térmica de la muestra, y la composición y masa tanto de la muestra inicial como del residuo final.

Los termogramas mostrados en esta Tesis se han realizado utilizando un instrumento TA Instruments – SDT 2960 con analizador simultáneo DSC – TGA. Para el análisis de las diferentes muestras se han utilizado distintas rampas de temperatura, desde temperatura ambiente hasta 1273 °C, y tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno.

3.5. Adsorción-desorción de N_2

El análisis textural de las muestras se llevó a cabo mediante adsorción física de nitrógeno, técnica que permite determinar tanto la superficie específica como el radio y volumen de los poros, así como la distribución del volumen en función del radio.

Se basa en la obtención y análisis de isothermas de adsorción, que representan la cantidad de gas adsorbido, x , en función de la presión relativa, P/P_0 , a temperatura constante.

La forma de la isoterma depende de la textura porosa del sólido y de los valores relativos de las energías de interacción adsorbato-adsorbente y adsorbato-adsorbato, pudiéndose agrupar la mayor parte de ellas en uno de los tipos recogidos en la figura 16 y que se describen a continuación. De ellos, la clasificación en los primeros cinco tipos fue realizada por Brunauer, Deming, Deming y Teller (clasificación BDDT),⁹ mientras que la isoterma tipo VI fue identificada posteriormente.

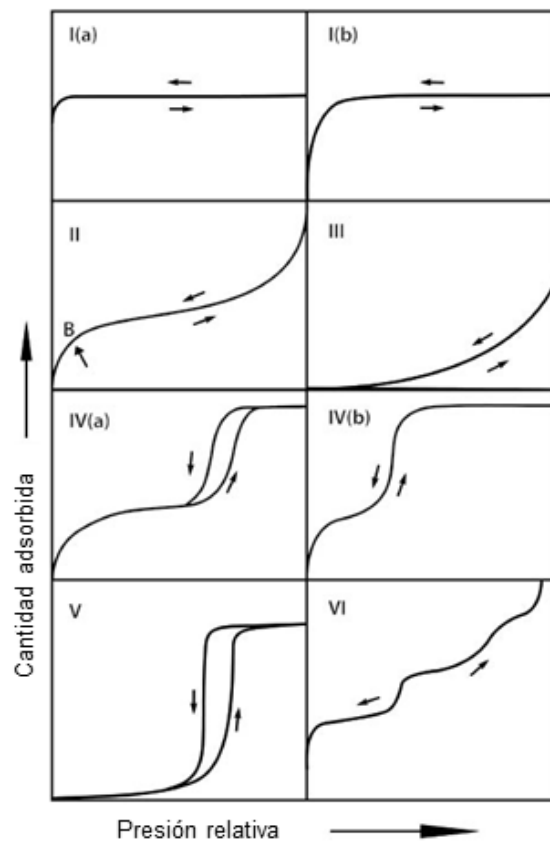


Figura 16. Clasificación de las isothermas de adsorción

- Isotermas tipo I: las presentan sólidos microporosos con superficies externas pequeñas. Podemos diferenciar dos tipos: las de tipo I(a), características de sólidos compuestos principalmente por microporos de alrededor de 1 nm, y las de tipo I(b), que presentan materiales con tamaño del poro algo mayor en el límite de los mesoporos estrechos, valores del orden de los 2,5 nm.
- Isotermas tipo II y tipo III: suelen ser representativas de adsorbentes no porosos y con una superficie específica muy alta o adsorbentes que poseen un espectro continuo de meso y macroporos hasta una presión relativa próxima a 1.
- Isotermas tipo IV: son típicas de sólidos mesoporosos. En el caso de la isoterma tipo IV(a), la condensación capilar viene acompañada de histéresis. Este fenómeno ocurre cuando el tamaño del poro supera un determinado tamaño crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura del proceso. Si el ancho de poro es inferior, el proceso de adsorción es reversible dando lugar a isotermas de tipo IV(b).
- Isoterma tipo V: tiene similitud con la de tipo III y suele ser representativa de interacciones adsorbato-adsorbato débiles.
- Isoterma tipo VI: las suelen presentar sólidos con superficies no porosas muy uniformes. Los peldaños que se observan son consecuencia de la adsorción capa a capa.

La clasificación anterior es una clasificación orientativa de los principales tipos de isotermas, pero existen isotermas que presentan características de dos o más tipos y que, por tanto, no pueden clasificarse en ninguno de los grupos anteriores.

A partir de la isoterma se puede calcular el área superficial de un sólido mediante la aplicación del método de Brunauer-Emmett-Teller (BET),¹⁰ que es el modelo más utilizado para la evaluación del área superficial de materiales porosos. El análisis de los datos de la isoterma permite además determinar la distribución y tamaño del poro, siendo uno de los métodos más utilizados para ello el método Two Dimensional Non-Local Density Functional Theory (2D-NLDFT).¹¹

Para la obtención de las isotermas de adsorción se ha utilizado un instrumento automático *Micromeritics Tristar II 3020 Analyser*, usando nitrógeno como adsorbato y helio para calibrar los volúmenes muertos que no son susceptibles de medida directa. Antes de realizar la medida experimental, las muestras fueron activadas y desgasificadas en un intervalo de temperatura de entre 100 a 110 °C durante 12 horas.

3.6. Espectrofotetría ultravioleta-visible

La espectrofotetría ultravioleta-visible (UV-vis) es una de las técnicas analíticas más usadas hoy en día, gracias, entre otras cosas, a que se trata de una técnica de fácil manejo y bajo coste económico que permite conseguir niveles de detección bajos.

La técnica consiste en hacer pasar un haz de luz a través de una muestra y medir la cantidad de luz (transmitancia) que llega al detector.¹² A partir de la transmitancia se puede calcular la absorbancia de una disolución (A), que, de acuerdo a la Ley de Lambert-Beer, es proporcional a la concentración de la especie absorbente, c , a su coeficiente de extinción, ε , y al paso óptico de la cubeta utilizada, d :

$$A = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad (2)$$

Esta ecuación tiene, sin embargo, sus limitaciones, y no se cumple en el caso de concentraciones muy elevadas.

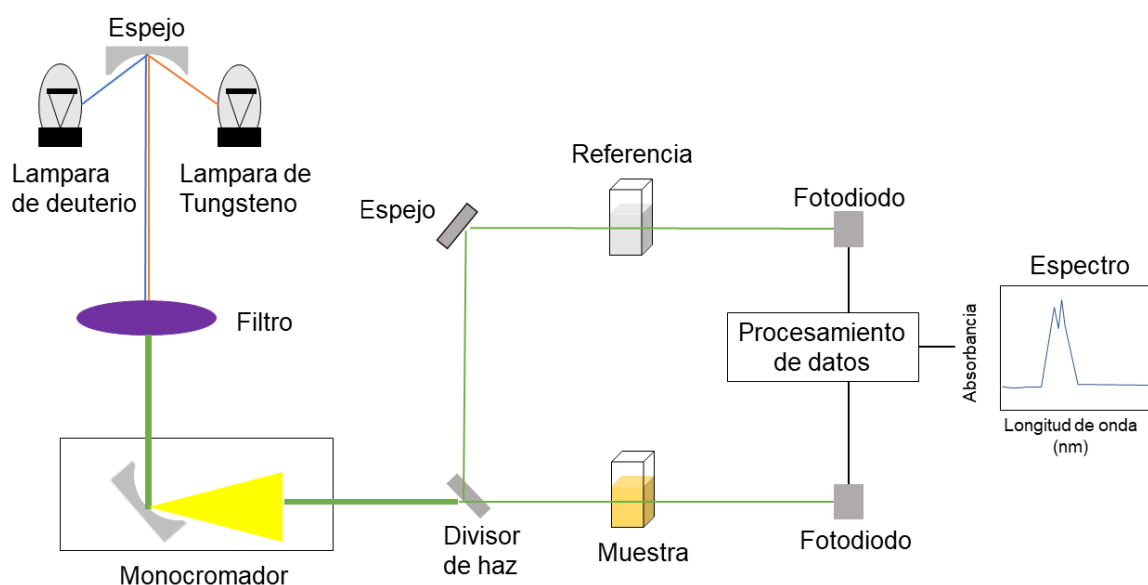


Figura 17. Esquema de funcionamiento de la espectroscopía ultravioleta-visible

En esta tesis para la realización de las medidas de absorbancia de todos los compuestos analizados se ha utilizado un espectrofotómetro *HP Hewlett Packard 8453*.

3.7. Referencias

1. Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela & Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **45**, 289–299 (2015).
2. D8 ADVANCE Plus, BRUKER AXS. Disponible en: <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance-plus.html> (Acceso: 24 de octubre de 2022)
3. Warren, B. E. X-ray Diffraction. Dover Publications, INC., New York (1990).
4. Egerton, R. F. Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer, New York (2005).
5. Vernon-Parry, K.D. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review* **13**, 40–44 (2000).
6. Gleichmann, N. SEM vs TEM Technology Networks. Analysis and Separation. 1–4 (2020). Disponible en: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262> (Acceso: 2 de Octubre de 2022)
7. Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics* **75**, 949 (2003).
8. Berger, R., Lang, H. P., Gerber, C., Gimzewski, J. K., Fabian, J. H., Scandella, L., Meyer, E. & Gütherodt, H. J. Micromechanical thermogravimetry. *Chemical Physics Letters* **294**, 363–369 (1998).
9. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol J. & Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **87**, 1051–1069 (2015).
10. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309–319 (1938).
11. Rouquerol, J., Llewellyn, P. & Rouquerol, F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis* **160**, 49–56 (2007).

12. Perkampus, H. H. UV-VIS Spectroscopy and Its Applications. Springer Laboratory, Düsseldorf (1992).

Capítulo 4.

Dispositivos impresos en
3D recubiertos con carbón
poroso

4.1. Introducción y discusión

En este primer capítulo se presenta un procedimiento, simple y eficiente, para la inmovilización de materiales altamente porosos en dispositivos impresos en 3D por estereolitografía y su aplicación a la extracción de contaminantes ambientales.

Se diseñó y fabricó un dispositivo 3D compuesto por una matriz de cubos interconectados entre sí para aumentar el área de contacto del dispositivo. Una vez impreso el dispositivo 3D se recubrió con un carbón poroso derivado de un polímero hiperentrecruzado de pirrol (carbón-HCP) que presentaba un área superficial de $3361 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La incorporación se realizó antes de la etapa de curado, aprovechando que, recién impreso, la superficie del dispositivo 3D es blanda y adherente. Una vez depositado, se llevó a cabo el postcurado en un horno UV, quedando el carbón inmovilizado de forma permanente sobre el soporte impreso en 3D y obteniéndose un dispositivo altamente robusto y eficiente para la eliminación de contaminantes en agua.

El dispositivo fue caracterizado, estructural y morfológicamente antes y después de la incorporación del carbón-HCP, utilizando técnicas de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido para verificar la correcta deposición e incorporación del sólido poroso sobre el soporte. El peso total promedio de los dispositivos 3D recubiertos de carbón fue de 109 mg, del que aproximadamente un 9% en peso correspondía al carbón-HCP depositado.

A los dispositivos 3D recubiertos de carbón se les introdujo un alambre metálico para usarlos como agitadores magnéticos para la extracción de rodamina B en agua, demostrando tener una buena capacidad de extracción de este contaminante con la ventaja adicional de que no fueron necesarias etapas de filtración o centrifugado para recuperar el adsorbente. Se demostró además la reproducibilidad en la extracción y la reusabilidad del dispositivo. Para ello se llevaron a cabo 10 ciclos de adsorción-desorción con 3 dispositivos distintos, obteniéndose en todos los casos resultados muy similares (RSD = 2,9 %).

4.2. Artículo original

A continuación, se adjunta el artículo original “Hyperporous carbon-coated 3D printed devices” de D. A. Medina, A. Figuerola, F. Rodriguez, A. J. Santos-Neto, C. Palomino Cabello, G. Turnes Palomino, V. Cerdà y F. Maya además del material suplementario, publicado en Applied Materials Today 14 (2019) 29-34.

Capítulo 5.

Recubrimiento de dispositivos impresos en 3D con matrices mixtas de redes metal orgánicas

5.1. Introducción y discusión

Vista la gran eficiencia en la extracción de Rodamina B de los dispositivos 3D recubiertos con carbón descritos en el capítulo anterior, se decidió incorporar al dispositivo 3D una red metalo-orgánica (MOF) haciendo uso de una dispersión de polímero/MOFs y evaluar su aplicación a la degradación de colorantes de uso industrial.

El MOF utilizado fue el ZIF-67, que es una red metalo-orgánica, resultado de la unión de iones cobalto con ligandos 2-metilimidazol, y que se puede obtener en forma de cristales submicrométricos. Los cristales de ZIF-67 se mezclaron con una suspensión de PVDF en dimetilformamida (DMF) formando una dispersión ZIF-67/PVDF, con la que se recubrieron los dispositivos impresos en 3D previamente fabricados y que, como en el caso anterior, consistían en una red de cubos interconectados. Tras un breve calentamiento de 1 hora en una estufa a 60 °C para eliminar completamente la DMF, los dispositivos se lavaron con isopropanol sin que se observara pérdida de la red metalo-orgánica, obteniéndose así un revestimiento de ZIF-67/PVDF homogéneo y resistente que cubría por completo el área efectiva del dispositivo.

Para demostrarlo, los dispositivos recubiertos de ZIF-67/PVDF fueron caracterizados estructural y morfológicamente mediante técnicas de difracción y microdifracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. El peso promedio de ZIF-67 incorporado fue de 29,6 mg, siendo el espesor de la capa de alrededor de 30 µm en todos los casos.

Los dispositivos así obtenidos fueron evaluados para su aplicación en la degradación de colorantes orgánicos en agua utilizando peroximonosulfato como agente oxidante. Como colorante modelo se eligió la rodamina B. El dispositivo recubierto logró la completa degradación del colorante en menos de 10 minutos, mostrando además buena reproducibilidad y conservando una capacidad de degradación superior al 97% tras diez ciclos consecutivos. El dispositivo se aplicó también a la degradación de otros colorantes: verde de malaquita, azul de metileno y naranja de metilo, consiguiendo en todos los casos la completa degradación de los mismos en menos de 30 minutos.

A fin de demostrar su versatilidad, el método de recubrimiento desarrollado se aplicó al revestimiento de una columna para ser utilizada en un sistema en flujo para la degradación de la rodamina B. A caudales bajos (2 mL min⁻¹), la degradación de rodamina B es efectiva hasta volúmenes de 500 mL, valor a partir del cual se empieza a detectar una pequeña cantidad de rodamina B en el efluente. Aunque la columna, gracias a su diseño, es capaz de soportar flujos de trabajo elevados (de hasta 20 mL min⁻¹) sin que se produzcan sobrepresiones, el volumen máximo que se puede tratar sin que se detecte rodamina B en el efluente disminuye a medida que aumenta el caudal.

Sin embargo, los resultados obtenidos demuestran que el método desarrollado es una manera conveniente, versátil y segura de incorporar sólidos micro y nanoparticulados a diferentes soportes y obtener así dispositivos para el desarrollo de nuevas aplicaciones tanto en sistemas de agitación como en flujo.

5.2. Artículo original

A continuación, se adjunta el artículo original “Metal-organic framework mixed-matrix coatings on 3D printed devices” de A. Figuerola, D.A. Medina, A. J. Santos-Neto, C. Palomino Cabello, V. Cerdà, G. Turnes Palomino y F. Maya además del material suplementario, publicado en Applied Materials Today 16 (2019) 21-27.

Capítulo 6.

Dispositivos cerámicos
impresos en 3D
recubiertos con carbón
para la extracción de
bisfenol A y otros
contaminantes orgánicos

6.1. Introducción y discusión

En este capítulo se ha estudiado la obtención mediante impresión 3D de soportes cerámicos robustos y con una mayor estabilidad, tanto térmica como química, para su recubrimiento con un carbón poroso y posterior evaluación de su aplicabilidad a la extracción de bisfenol A y otros contaminantes ambientales

Se diseñó un soporte y se optimizó su fabricación, a partir de una resina cerámica, mediante impresión 3D. El soporte cerámico obtenido mostró una gran estabilidad térmica, pudiendo ser calentado a temperaturas superiores a 1200 °C, así como una mayor estabilidad en agua con respecto a los soportes obtenidos con los materiales poliméricos utilizados habitualmente en impresión 3D. El soporte fue posteriormente recubierto con una dispersión de PVDF en DMF que, tras su tratamiento en atmósfera inerte a 1000 °C, permitió la inmovilización sobre el soporte del carbón poroso derivado y la obtención de un dispositivo robusto y estable que mostró una muy buena eficiencia en la extracción de bisfenol A.

Tanto el carbón como el dispositivo recubierto del mismo fueron caracterizados estructural y morfológicamente mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. La caracterización del carbón se completó con medidas de adsorción-desorción de nitrógeno y microscopía electrónica de transición y de fuerza atómica que permitieron determinar tanto la superficie específica ($840 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) como el tamaño de partícula (5-7 nm).

Los dispositivos así preparados fueron utilizados como agitadores magnéticos y evaluados en la extracción de bisfenol A, mostrando una cinética rápida y una muy buena capacidad de extracción (122,3 mg de BPA por gramo de carbón derivado de PVDF), del mismo orden o superior a la obtenida haciendo uso de otros carbones. El dispositivo demostró también excelente reusabilidad, manteniendo una capacidad de extracción superior al 90% incluso tras 10 ciclos de extracción. Además, la naturaleza cerámica del soporte permitió su recuperación mediante simple tratamiento térmico a 600 °C durante 1 hora. Los soportes recuperados fueron nuevamente recubiertos con carbón recobrando en su totalidad la capacidad original de extracción de bisfenol-A.

El dispositivo se probó también para la extracción de otros contaminantes: fenoles (tert-butilfenol, tert-octilfenol), compuestos farmacéuticos (ibuprofeno, diclofenaco, acetaminofeno) y tintes industriales (azul de metileno, verde de malaquita), habiendo demostrado, en todos los casos, recuperaciones superiores al 95%, también en el caso de muestras reales, lo que demuestra el potencial del dispositivo preparado para su uso en la extracción de contaminantes ambientales.

6.2. Artículo original

Por último, se adjunta el artículo original “Carbon@ceramic 3D printed devices for bisphenol A and other organic contaminants extraction” de A. Figuerola, F. Rodríguez, C. Palomino Cabello y G. Turnes Palomino además del material suplementario, publicado en Separation and Purification Technology 299 (2022) 121749.

Capítulo 7.

Conclusiones

En esta tesis doctoral se han sintetizado e incorporado materiales microporosos a soportes impresos en 3D, obteniéndose dispositivos 3D aplicables a la extracción y degradación de contaminantes ambientales de interés.

Se han sintetizado redes metalo-orgánicas (ZIF-67) y carbones porosos derivados de pirrol hiperentrecruzados (Carbón-HCP) y fluoruro de polivinilideno (PVDF) y todos ellos han sido caracterizados usando distintas técnicas instrumentales. Los materiales preparados se han incorporado a soportes, previamente diseñados y fabricados mediante impresión 3D por estereolitografía, compuestos por una matriz de cubos interconectados entre sí para aumentar el área del dispositivo. Para su incorporación se han evaluado tres métodos distintos: deposición y fijación por curado UV, deposición mediante el uso de tintas y calcinación directa sobre el dispositivo, y una vez preparados los dispositivos se han probado para la extracción y degradación de rodamina B, en los dos primeros casos, y bisfenol A en el último, habiendo demostrado, en todos los casos, una gran capacidad de adsorción o degradación, así como una elevada reusabilidad.

En primer lugar, se ha sintetizado un carbón-HCP con un área superficial de $3361 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y se ha desarrollado un procedimiento sencillo y muy versátil para su incorporación a dispositivos impresos en 3D, que consiste simplemente en la puesta en contacto del material y el dispositivo en la fase previa al curado de este último en la que su superficie es blanda y adherente. Estos dispositivos han sido usados como agitadores magnéticos y han demostrado una capacidad de extracción superior al 90 % para la rodamina B en menos de 90 minutos, siendo reutilizables y reproducibles entre ellos por más de 10 ciclos consecutivos.

En segundo lugar, se ha optimizado la preparación de tintas mediante la mezcla de una red metalo-orgánica ZIF-67 y una dispersión de fluoruro de polivinilideno en dimetilformamida. Las tintas así obtenidas han permitido recubrir, fácilmente y de forma homogénea, soportes fabricados mediante impresión 3D. Los dispositivos así preparados han demostrado su eficacia y rapidez al conseguir, usando peroximonodisulfato como agente oxidante, la degradación catalítica completa de distintos colorantes orgánicos en menos de 30 minutos. Los dispositivos son además reutilizables y reproducibles entre sí. Siguiendo el mismo procedimiento, se ha fabricado una columna para su aplicación en sistemas en flujo. Los estudios realizados han demostrado que el dispositivo preparado es capaz de catalizar eficientemente hasta 500 mL de muestra a un caudal de 2 mL min^{-1} , pudiendo además trabajar a flujos muy elevados sin que se hayan detectado problemas de sobrepresión. Ello hace pensar que

se puedan mejorar los resultados obtenidos optimizando tanto el diseño como las condiciones de tratamiento.

Finalmente, a fin de mejorar la resistencia térmica y química de los dispositivos preparados, se ha fabricado un soporte cerámico mediante impresión 3D que se ha recubierto con una capa de PVDF para, mediante calentamiento posterior en atmósfera inerte, obtener de forma directa un dispositivo recubierto con un carbón poroso. El carbón derivado del PVDF presenta un área superficial de $840 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de poros de $0,41 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$, lo que contribuye a la gran capacidad de adsorción de bisfenol A ($122,2 \text{ mg g}^{-1}$) del dispositivo recubierto, que es igual o incluso superior a las reportadas para otros carbones. El dispositivo ha demostrado además ser eficiente en la extracción, individual o simultánea, de otros contaminantes como son: 4-tert-butilfenol, 4-tert-octilfenol, diclofenaco, acetaminofeno, ibuprofeno, verde de malaquita y azul de metileno, incluso en muestras reales de agua de pozo y agua residual.

En resumen, se han diseñado y fabricado, mediante impresión 3D, varios soportes que, una vez recubiertos con diferentes materiales porosos, han demostrado su eficiencia en la extracción y degradación de contaminantes ambientales. Los métodos utilizados tanto para la preparación de los soportes como para su recubrimiento son sencillos y fácilmente extensibles a la obtención de dispositivos con geometrías y recubrimientos diversos. Los resultados obtenidos demuestran el potencial de la combinación de la impresión 3D con los materiales porosos para la obtención de dispositivos aplicables en la separación y eliminación de contaminantes ambientales del agua.

Anexo

Otras publicaciones

1. Immobilization of metal-organic frameworks on supports for sample preparation and chromatographic separation

Autores: F. Maya, C. Palomino Cabello, A. Figuerola, G. Turnes Palomino, V. Cerdà.

Revista: Chromatographia

Año: 2019

Volumen: 82

Páginas: 361-375

DOI: 10.1007/s10337-018-3616-z

Índice de impacto: 1,552

2. 3D printed structure coated with C18 particles in an online flow system coupled to HPLC-DAD for the determination of flavonoids in citrus external peel

Autores: M.S. Sammani, S. Clavijo, A. Figuerola, V. Cerdà

Revista: Microchemical Journal

Año: 2021

Volumen: 168

Páginas: 106421

DOI: 10.1016/j.microc.2021.106421

Índice de impacto: 5,304

Comunicaciones en congresos

1. 3D printed devices with immobilized porous materials for pollutant extraction and degradation

Autores: A. Figuerola, C. Palomino Cabello, F. Rodríguez, G. Turnes Palomino, V. Cerdà, F. Maya.

Congreso: Polymat Spotlight 2018

Año: 2018

Localización: San Sebastián, España

Tipo de comunicación: Póster

2. 3D printed devices with immobilized MOFs for pollutant degradation

Autores: A. Figuerola, C. Palomino Cabello, F. Rodríguez, G. Turnes Palomino, V. Cerdà, F. Maya.

Congreso: Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials

Año: 2019

Localización: Sitges, España

Tipo de comunicación: Póster

3. PVDF-derived carbon supported onto a 3D printed ceramic device for pollutant extraction in water

Autores: A. Figuerola, F. Rodríguez, C. Palomino Cabello, G. Turnes Palomino.

Congreso: 4th EuroMOF 2021

Año: 2021

Localización: Virtual

Tipo de comunicación: Póster

TESIS DOCTORAL
2022

DISEÑO DE DISPOSITIVOS IMPRESOS EN 3D
PARA LA EXTRACCIÓN Y DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES AMBIENTALES



Universitat
de les Illes Balears

Andreu Figuerola Femenias



Universitat
de les Illes Balears