

IMPRESIÓN 3D Y REDES METAL-ORGÁNICAS COMO ESTRATEGIA EMERGENTE PARA EL DESARROLLO DE DISPOSITIVOS DE EXTRACCIÓN EN PREPARACIÓN DE MUESTRA

Miguel Ángel Martínez-Briones, Hugo Romero-Reinoso, Raúl Mínguez-Peláez, María Vergara-Barberán, Enrique Javier Carrasco-Correa, José Manuel Herrero-Martínez, María Jesús Lerma-García

Grupo CLECEM, Dpto. de Química Analítica, Fac. Química, Universidad de Valencia, 46100-Burjassot, Valencia, España
miguel.martinez-briones@uv.es, www.clececm.es, X(twitter): @CLECEM_UV

Abstract

En este artículo se revisan los avances más relevantes en la integración de la impresión 3D y las redes metal-orgánicas (MOFs) como estrategia emergente para el desarrollo de dispositivos de extracción aplicados a la preparación de muestras complejas. Ambas tecnologías han experimentado un notable crecimiento debido a su versatilidad y potencial para el diseño de sistemas analíticos personalizados. En este artículo se presentan de forma general los fundamentos de la impresión 3D y de los MOFs, destacando sus características más relevantes en el contexto analítico. Asimismo, se describen las principales estrategias para la incorporación de MOFs en estructuras impresas, con especial énfasis en su aplicación en dispositivos de extracción. Finalmente, se analizan ejemplos publicados centrados exclusivamente en técnicas de extracción y microextracción, poniendo de manifiesto mejoras en eficiencia, selectividad y reusabilidad.

1. Introducción

La preparación de muestra continúa siendo una de las etapas más críticas y limitantes dentro del proceso analítico, especialmente cuando se trabaja en matrices complejas y analitos que se encuentran a muy bajas concentraciones [1]. En este contexto, existe una necesidad constante de desarrollar dispositivos de extracción más eficientes, selectivos, sostenibles y adaptables a las diferentes aplicaciones analíticas. Las tendencias actuales de la química analítica apuntan a la miniaturización, automatización y personalización de los sistemas de extracción, así como la reducción del consumo de disolventes y los tiempos de análisis [2].

En los últimos años, la impresión 3D ha emergido como una herramienta disruptiva para el diseño y fabricación de dispositivos analíticos personalizados, permitiendo una producción rápida, económica y reproducible de estructuras geométricas complejas que serían difícilmente alcanzables utilizando las técnicas convencionales [3]. Paralelamente, las redes metal-orgánicas (MOFs) han despertado un gran interés como sorbentes avanzados

debidos a su elevada área superficial, porosidad ajustable y afinidad química específica hacia gran variedad de compuestos [4].

La convergencia de ambas tecnologías abre nuevas oportunidades de desarrollo de dispositivos de extracción, en los que la flexibilidad de la impresión 3D se combina con las propiedades sorbentes de los MOFs.

2. Impresión 3D

La tecnología de impresión 3D, también conocida como fabricación aditiva, permite la creación de objetos tridimensionales a partir de modelos digitales mediante la deposición sucesiva de capas de material. Actualmente, existen diversas tecnologías de impresión 3D que difieren en el principio de formación de las capas, el tipo de material empleado y la resolución alcanzada. Entre las más relevantes en el ámbito analítico destacan el modelado por deposición fundida (FDM), y la estereolitografía (SLA). La elección de una u otra técnica depende de factores como la complejidad geométrica del dispositivo, los requisitos de resolución superficial, la compatibilidad química del material y el coste del proceso (Fig.1).

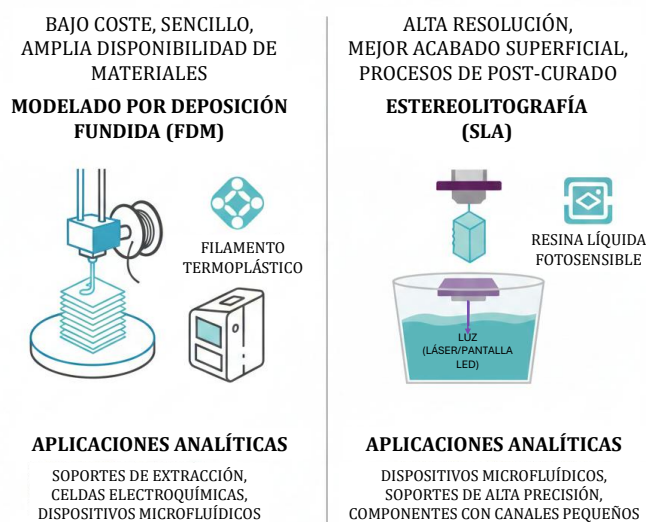


Fig.1. Esquema de las distintas técnicas de impresión 3D.

2.1 Modelado por deposición fundida (FDM)

Esta técnica es una de las más empleadas en investigación debido a su bajo coste, sencillez operativa y amplia disponibilidad de materiales. En esta técnica, un filamento termoplástico se calienta mediante un cabezal con control de temperatura permitiendo obtener un estado de semifundido y se extruye siguiendo un patrón predefinido, depositándose capa a capa sobre la superficie de impresión hasta formar el objeto tridimensional final [5].

La amplia disponibilidad de filamentos poliméricos constituye una de sus principales ventajas. Entre los filamentos más utilizados se encuentran el ácido poliláctico (PLA) [6], que destaca por su facilidad de impresión, el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) [7], con unas magníficas propiedades de resistencia química y térmica, el polietileno tereftalato (PET) [8], presente comúnmente en botellas de plástico por lo que se puede reciclar, así como materiales reforzados con fibras o partículas, que otorgan nuevas propiedades tanto al material como al objeto final [9].

En el contexto analítico, el FDM se ha utilizado para la fabricación de soportes de extracción [10], celdas electroquímicas [11], dispositivos microfluídicos [12] y estructuras porosas personalizadas, destacando su facilidad para producir diseños *ad-hoc* (realizados en función del experimento), y dispositivos reutilizables.

2.2 Estereolitografía (SLA)

La SLA basa su fundamento en la fotopolimerización selectiva de resinas líquidas fotosensibles mediante una fuente de luz, que puede ser un láser o una pantalla LED. Durante este proceso, la luz induce la polimerización controlada de la resina, solidificando selectivamente regiones definidas del diseño digital y permitiendo la formación del objeto capa a capa. A diferencia de la FDM, esta técnica presenta una mayor resolución espacial y un mejor acabado superficial.

Las resinas empleadas en SLA se pueden formular pensando en las propiedades mecánicas y químicas que se requiera, incluyendo resinas rígidas, flexibles o de alta resistencia, ampliando el rango de aplicación. Sin embargo, requiere la aplicación de procesos de post-curado y lavado para eliminar los restos de resina no polimerizada [13].

Gracias a la elevada precisión y capacidad para reproducir detalles finos, ha sido ampliamente utilizada en la fabricación de dispositivos microfluídicos [14], soportes de alta precisión y componentes con canales de pequeño tamaño [15].

A pesar de la versatilidad estructural que ofrecen estas técnicas de impresión 3D, los objetos impresos suelen ser

comúnmente utilizados como soportes, presentando una funcionalidad química limitada. Para aplicaciones analíticas basadas en extracción, resulta por lo tanto necesario complementar estas estructuras con materiales capaces de aportar interacciones específicas con los analitos de interés. En este contexto, la integración de materiales en dispositivos impresos en 3D se presenta como una estrategia clave para ampliar sus prestaciones analíticas. Entre las distintas alternativas existentes los MOFs han sido ampliamente explorados como fase activa debido a sus excelentes propiedades.

3. Redes metal-orgánicas (MOFs)

Los MOFs constituyen una familia de materiales porosos cristalinos formados por la coordinación de centros metálicos (iones o clústers) con ligandos orgánicos polidentados, dando lugar a estructuras altamente ordenadas y modulables (Fig. 2). Estas características permiten ajustar de manera precisa su porosidad, tamaño de poro y naturaleza química de la superficie [4], aspectos muy relevantes para su amplio abanico de aplicaciones, incluyendo la adsorción de gases [16], los procesos de separación [17] o la catálisis de reacciones [18].

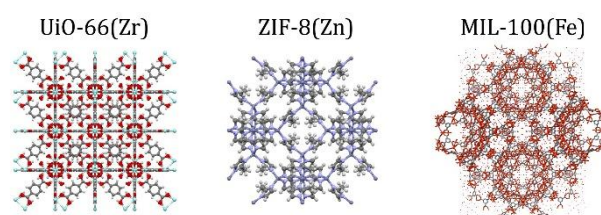


Fig. 2. Ejemplos de estructuras de los MOFs UiO-66(Zr), ZIF-8(Zn) y MIL-100(Fe).

No obstante, a pesar de sus excelentes propiedades como sorbentes, los MOFs se encuentran habitualmente en forma de polvo fino, lo que limita su aplicación directa en sistemas analíticos automatizados. Esta naturaleza particulada dificulta su manipulación, dando lugar a procedimientos más laboriosos y propensos a pérdidas de material durante las etapas de acondicionamiento, extracción y elución. Así mismo, la dispersión del material puede comprometer la reproducibilidad del análisis y dificultar el uso repetido del mismo. Estas limitaciones han impulsado el desarrollo de estrategias orientadas a la inmovilización o integración de MOFs en soportes sólidos, mejorando así la manejabilidad, la automatización de los procesos y la reusabilidad de los dispositivos de extracción.

4. Métodos para la incorporación del MOF en dispositivos 3D

La integración del MOF en los soportes de impresión 3D representa un desafío clave para el desarrollo de los dispositivos de extracción buscando encarecidamente su funcionalidad, robustez y reutilizabilidad. El objetivo principal de estas estrategias es la inmovilización del material sorbente sin comprometer las propiedades estructurales del dispositivo ni la accesibilidad de los sitios activos del MOF. Para ello, es fundamental considerar aspectos como la compatibilidad química entre el MOF y el polímero, la estabilidad del material durante el proceso de impresión, la distribución homogénea del MOF en el polímero y su resistencia frente a las condiciones analíticas.

En términos generales, los métodos descritos en la literatura para la integración de MOFs en los distintos dispositivos se pueden agrupar en dos grandes bloques: la incorporación directa del MOF durante el proceso de impresión y la funcionalización del dispositivo una vez obtenido (Fig. 3). Ambos enfoques presentan características complementarias y su elección depende de factores como el tipo de impresión utilizada, el MOF seleccionado y los requisitos analíticos específicos del sistema de extracción.

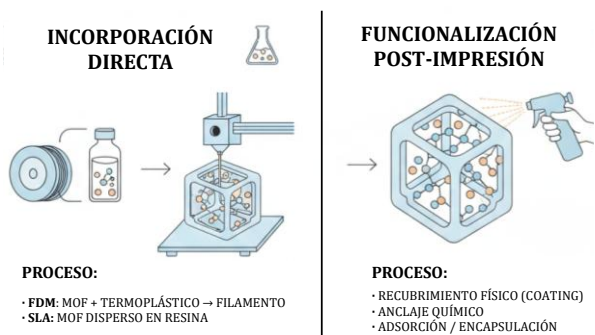


Fig. 3. Metodologías de incorporación de MOFs en dispositivos 3D.

4.1 Incorporación directa

En este enfoque, el MOF se integra en el material de impresión antes o durante el proceso de fabricación del dispositivo. En técnicas como el FDM, se fabrican los filamentos compuestos mediante la mezcla del MOF con el polímero termoplástico, mientras que en el caso de la SLA el MOF se dispersa en la resina fotosensible antes de polimerizarse [19, 20]. Este enfoque permite una distribución homogénea del sorbente a lo largo de toda la estructura impresa.

La principal ventaja de este proceso es la simplicidad del proceso de fabricación, así como la posibilidad de generar dispositivos donde la fase activa forme parte integral del

material estructural. Además, al distribuirse homogéneamente el MOF se puede favorecer la interacción uniforme con la muestra, especialmente en diseños porosos o con canales internos complejos. Sin embargo, también presenta limitaciones importantes, ya que la presencia del MOF puede afectar la viscosidad, fluidez o el comportamiento térmico del material de impresión, teniendo que modificarse las condiciones de impresión, lo que puede comprometer la resolución, la reproducibilidad o la integridad física y mecánica del dispositivo. Asimismo, las condiciones de temperatura o irradiación empleadas en la impresión pueden afectar a la estabilidad estructural o a la porosidad del MOF, teniendo que controlar cuidadosamente todas las condiciones del proceso.

4.2 Funcionalización post-impresión

Por otro lado, en algunos casos es más conveniente incorporar los MOFs tras la fabricación de los dispositivos. En este enfoque, el MOF se deposita o inmoviliza sobre la superficie del objeto impreso mediante diferentes estrategias, como recubrimientos físicos, anclaje químico, adsorción sobre superficies previamente activadas, o encapsulación parcial dentro de matrices poliméricas o recubrimientos porosos [21, 22, 23].

Este método ofrece una mayor flexibilidad en la selección del MOF y un control más preciso sobre la cantidad y localización del sorbente, siendo una ventaja en aplicaciones de extracción donde la accesibilidad de los sitios activos es crítica. Además, al evitar la exposición del MOF a las condiciones de impresión se preservan mejor sus propiedades estructurales y químicas. No obstante, es necesario garantizar una fijación estable del MOF, que evite su desprendimiento durante los distintos ciclos de uso y la regeneración del dispositivo.

5. Aplicaciones reales

Los dispositivos 3D funcionalizados con MOFs han demostrado su eficacia y potencial como alternativa a las metodologías clásicas de extracción. En la literatura se describen aplicaciones fundamentales en técnicas de extracción y microextracción donde permiten combinar la flexibilidad estructural de la impresión 3D con la elevada capacidad de adsorción de los MOFs. Una selección de estas aplicaciones se recoge en la Tabla 1.

Entre las aplicaciones más representativas se encuentran la microextracción en fase sólida para la determinación de contaminantes como fluoroquinolonas [23] en aguas ambientales y verde malaquita [20] en aguas residuales y de consumo, así como la extracción selectiva de metales pesados como Cd^{2+} y Pb^{2+} en matrices complejas como la orina [24]. Asimismo, se ha validado su uso en muestras alimentarias, logrando la preconcentración de herbicidas

viológenos en arroz con recuperaciones de hasta el 100.8% [22]. En estos estudios, los dispositivos se han diseñado específicamente para maximizar el contacto entre la muestra y la fase sorbente, ya sea mediante tecnología SLA para precisiones analíticas elevadas o FDM para el tratamiento de matrices acuosas de mayor volumen.

En comparación con las metodologías convencionales de preparación de muestras, como los cartuchos comerciales de SPE o fibras de SPME, los dispositivos impresos en 3D funcionalizados con MOFs (como 2COOH-UiO-66(Zr), ZIF-8(Zn) o HKUST-1(Cu)) han mostrado mejoras significativas en parámetros analíticos clave [20, 22, 25]. Los datos reportados muestran rendimientos superiores al 90%, optimizando la eficiencia de extracción y los factores de enriquecimiento, al tiempo que reducen los límites de detección y los tiempos totales de análisis. Además, la integración de estos materiales en una estructura sólida impresa facilita la manipulación del sorbente, reduce las pérdidas de material, problema común en sorbentes en polvo, y mejora la reproducibilidad del procedimiento.

Otro aspecto destacado es su notable reusabilidad, un factor crítico para la sostenibilidad del método. Mientras que las metodologías clásicas suelen requerir el reemplazo frecuente del sorbente, estos dispositivos permiten múltiples ciclos de uso. Destaca el caso del dispositivo basado en MOF-808-SH, capaz de soportar más de 100

ciclos de extracción y regeneración sin pérdidas significativas de rendimiento [24], o el uso de HKUST-1(Cu) para la separación de aceites y colorantes con más de 25 usos, reduciendo drásticamente los costes operativos y la generación de residuos químicos [25].

6. Conclusiones

La integración de la impresión 3D con MOFs se consolida como una estrategia prometedora para el desarrollo de dispositivos de extracción avanzados en química analítica. La fabricación aditiva permite diseñar estructuras personalizadas, reproducibles y adaptadas a cada aplicación, mientras que los MOFs aportan una elevada área superficial, alta selectividad y excelentes capacidades de adsorción. Esta combinación supera las limitaciones asociadas al uso de MOFs en polvo, facilitando su manipulación, automatización y reutilización.

Los artículos revisados demuestran mejoras significativas en el rendimiento de extracción, estabilidad y reusabilidad, así como una reducción del consumo de disolventes y de los tiempos de análisis en matrices complejas. En conjunto, estos dispositivos se presentan como una alternativa eficiente, sostenible y versátil frente a las metodologías convencionales, con un gran potencial para futuras aplicaciones analíticas y desarrollos industriales

Tabla 1: Aplicaciones de dispositivos basados en impresión 3D y MOFs.

Modo de impresión	MOF	Analitos	Matriz	Rendimiento %	Ciclos	Ref.
FDM	ZIF-8(Zn)	Verde malaquita	Aguas residuales	93.30	4	[20]
SLA	2COOH-UiO-66(Zr)	Herbicidas viológenos	Arroz	64-100.8	-	[22]
SLA	Zn/Co-ZIF	Fluoroquinolonas	Aguas residuales	91-104	4	[23]
SLA	MOF-808-SH	Cd ²⁺ y Pb ²⁺	Orina	> 98	>100	[24]
FDM	HKUST-1(Cu)	Aceites y colorantes	Aguas subterráneas	> 90	> 25	[25]

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Agencia Estatal de Investigación (AEI//10.13039/501100011033), del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICIU) y de la Unión Europea (NextGenerationEU/PRTR) a través del proyecto PID2021-125459OB-I00. Asimismo, los autores agradecen los proyectos CIGE/2023/069 y CIAICO/2022/183 financiados por la Generalitat Valenciana. Los autores expresan su agradecimiento al MICINN por la concesión de la Red Española de Excelencia en Preparación de Muestra

(RED2022-134079-T). Esta comunicación se basa en el trabajo del Grupo de Estudio y Red de Preparación de Muestras, con el apoyo de la División de Química Analítica de la Sociedad Química Europea (EuChemS). Este estudio forma parte del programa de Materiales Avanzados y contó con el apoyo del MCIN con fondos de la Unión Europea NextGenerationEU (PRTR-C17.I1) y de la Generalitat Valenciana.

Referencias

- [1] W. Wojnowski, M. Tobiszewski, F. Pena-Pereira, E. Psillakis, AGREEprep – Analytical Greenness Metric for Sample Preparation, *TrAC Trends Anal. Chem.* 149 (2022) 116553. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116553>
- [2] G. Mafra, M. García-Valverde, J. Millán-Santiago, E. Carasek, R. Lucena, S. Cárdenas, Returning to Nature for the Design of Sorptive Phases in Solid-Phase Microextraction, *Separations* 7 (2019) 2. <https://doi.org/10.3390/separations7010002>
- [3] E.J. Carrasco Correa, et al., Guía Básica De Cómo Fabricar Dispositivos Mediante Impresión 3d En Química Analítica, *Actual. Anal.* 87 (2004) 22–29. <https://doi.org/10.69856/AA.2024.87249>
- [4] V.V. Butova, M.A. Soldatov, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, C. Lamberti, Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization, *Russ. Chem. Rev.* 85 (2016) 280–307. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>
- [5] S. Ali, I. Deiab, S. Pervaiz, State-of-the-Art Review on Fused Deposition Modeling (FDM) for 3D Printing of Polymer Blends and Composites: Innovations, Challenges, and Applications, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 135 (2024) 5085–5113. <https://doi.org/10.1007/s00170-024-14820-0>
- [6] M.R. Hasan, I.J. Davies, A. Pramanik, M. John, W.K. Biswas, Potential of Recycled PLA in 3D Printing: A Review, *Sustain. Manuf. Serv. Econ.* 3 (2024) 100020. <https://doi.org/10.1016/j.smse.2024.100020>
- [7] M.N. Ahmad, A. Yahya, Effects of 3D Printing Parameters on Mechanical Properties of ABS Samples, *Designs* 7 (2023) 136. <https://doi.org/10.3390/designs7060136>
- [8] L. Toth, E. Slezák, K. Bocz, F. Ronkay, Progress in 3D Printing of Recycled PET, *Mater. Today Sustain.* 26 (2024) 100757. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100757>
- [9] A. Wang, X. Tang, Y. Zeng, L. Zou, F. Bai, C. Chen, Carbon Fiber-Reinforced PLA Composite for Fused Deposition Modeling 3D Printing, *Polymers* 16 (2024) 2135. <https://doi.org/10.3390/polym16152135>
- [10] C.-K. Su, Review of 3D-Printed Functionalized Devices for Chemical and Biochemical Analysis, *Anal. Chim. Acta* 1158 (2021) 338348. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338348>
- [11] L.C. Duarte, T.A. Baldo, H.A. Silva-Neto, F. Figueredo, B.C. Janegitz, W.K.T. Coltro, 3D Printing of Compact Electrochemical Cell for Sequential Analysis of Steroid Hormones, *Sensors Actuators B: Chem.* 364 (2022) 131850. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131850>
- [12] R.F. Quero, B.M.D.C. Costa, J.A.F. Da Silva, D.P. De Jesus, Using Multi-Material Fused Deposition Modeling (FDM) for One-Step 3D Printing of Microfluidic Capillary Electrophoresis with Integrated Electrodes for Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection, *Sensors Actuators B: Chem.* 365 (2022) 131959. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131959>
- [13] Y. Li, Z. Teng, Effect of Printing Orientation on Mechanical Properties of SLA 3D-printed Photopolymer, *Fatigue Fract. Eng. Mat. Struct.* 47 (2024) 1531–1545. <https://doi.org/10.1111/ffe.14265>
- [14] K. Griffin, D. Pappas, 3D Printed Microfluidics for Bioanalysis: A Review of Recent Advancements and Applications, *TrAC Trends Anal. Chem.* 158 (2023) 116892. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116892>
- [15] F. Mestre-Manrique, R. Payà-Pou, M. Beneito-Cambra, E.F. Simó-Alfonso, E.J. Carrasco-Correa, Is 3D Printing a Good Alternative to Prepare Novel Devices for Green Analytical Sample Preparation?, *Adv. Sample Prep.* 6 (2023) 100062. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2023.100062>
- [16] Y. Li, R. Yang, Gas Adsorption and Storage in Metal-Organic Framework MOF-177, *Langmuir* 23 (2007) 12937–12944. <https://doi.org/10.1021/la702466d>
- [17] I. Ahmed, S.H. Jhung, Applications of Metal-Organic Frameworks in Adsorption/Separation Processes via Hydrogen Bonding Interactions, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 197–215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.115>
- [18] D. Li, H.-Q. Xu, L. Jiao, H.-L. Jiang, Metal-Organic Frameworks for Catalysis: State of the Art, Challenges, and Opportunities, *EnergyChem* 1 (2019) 100005. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100005>
- [19] T.C. Doan, T.N. Nguyen, A.N. Nguyen, H. Yoo, Direct 3D Printing of High-Mass-Loaded Metal-Organic Framework Filaments with Excellent Adsorption Ability, *Chem. Mater.* 37 (2025) 1629–1637. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c03287>
- [20] S. Waheed, M. Rodas, H. Kaur, N.L. Kilah, B. Paull, F. Maya, In-Situ Growth of Metal-Organic Frameworks in a Reactive 3D Printable Material, *Appl. Mater. Today* 22 (2021) 100930. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100930>
- [21] Y.-P. Chuang, C.-H. Shen, H.-J. Hsu, Y.-Z. Su, S.-C. Yang, S.-S. Yu, C.-W. Kung, Cerium(IV)-Based Metal-Organic Framework Nanostructures Grown on 3D-Printed Free-Standing Membranes and Their Derivatives for Charge Storage, *ACS Appl. Nano Mater.* 6 (2023) 19701–19709. <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c03508>
- [22] P. Molina-Brotons, R. Payà-Pou, E.F. Simó-Alfonso, E.J. Carrasco-Correa, Innovative 3D-Printed Rotating Disk with Stretchable Chains Modified with Metal-Organic Frameworks for Monitoring Viologen Herbicides in Rice, *Anal. Chim. Acta* 1374 (2025) 344533. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2025.344533>
- [23] D. Barzallo, A. Están, N. Crespi, C. Palomino, G. Turnes, E. Palacio, L. Ferrer, On-Site Extraction Using a 3D Printed Device Coated with Zn/Co-ZIF-Derived Carbon Followed by an on-Line SIA-HPLC-FL System for Fluoroquinolones Determination in Wastewater, *Talanta* 273 (2024) 125897. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.125897>
- [24] T. Chen, M. He, B. Chen, B. Hu, Thiol-Functionalized MOF Modified 3D Printed Monolithic Microextraction Array for Analysis of Trace Cd and Pb in Human Urine, *Talanta* 281 (2025) 126859. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.126859>
- [25] M. Bauzá, N. Munar, A. Figuerola, G. Turnes Palomino, C. Palomino Cabello, Multifunctional HKUST-1-3D-Printed Device for the Simultaneous Extraction of Hydrocarbons and Dyes from Water, *J. Water Process Eng.* 58 (2024) 104890. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104890>