

**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA
MARÍA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AMBIENTAL**

SANTIAGO-CHILE



**FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
DE ÓXIDOS METÁLICOS: ESTUDIO DEL
PRETRATAMIENTO Y LA ADSORCIÓN DE
MOLÉCULAS ORGÁNICAS**

VANESSA ANDREA RUBILAR FONSECA

**MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERA/O CIVIL QUÍMICA/O**

PROFESOR/A GUÍA: DRA. TANIA SANDOVAL

PROFESOR/A CORREFERENTE: DRA. MÓNICA SOLER

Octubre 2025

“Material de referencia, su uso no involucra responsabilidad del autor o de la Institución”



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Funcionalización de nanopartículas de óxidos metálicos: estudio del pretratamiento y la adsorción de moléculas orgánicas

Nombre del candidato(a): Vanessa Rubilar Fonseca

Carrera / Grado: Ingeniero Civil Químico

Campus: San Joaquín **Departamento:** Ingeniería Química y Ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Tania Sandoval, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 27/05/2026

Firma:

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 27/05/2026

Firma:

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

DEDICATORIA

*A mi mamá,
por siempre creer en mí incluso cuando yo no lo hacía.
Gracias por tu amor incondicional, tu paciencia y tu fuerza,
que me inspiraron a no rendirme nunca.*

RESUMEN

El presente trabajo aborda la síntesis y funcionalización de nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2) obtenidas mediante el método de Stöber, con el propósito de generar superficies químicamente activas que sirvan como base para el crecimiento controlado de materiales híbridos tipo SURMOF (por sus siglas en inglés, *Surface-mounted Metal–Organic Frameworks*). La síntesis se realizó variando el volumen del catalizador hidróxido de amonio (NH_4OH) en tres condiciones (550, 650 y 776 μL), evaluando su influencia en el tamaño, morfología y estabilidad coloidal de las partículas.

Las nanopartículas fueron caracterizadas mediante espectrometría por transformada de Fourier (FTIR), dispersión de luz dinámica (DLS) y potencial Z, con el fin de analizar su composición química, diámetro hidrodinámico y estabilidad coloidal. Los resultados demostraron la formación de SiO_2 amorfa con las bandas características del enlace Si–O–Si y la presencia de grupos Si–OH superficiales. A partir de los análisis DLS, se obtuvieron distribuciones unimodales con polidispersidades moderadas (PDI igual a 0.23-0.30), observándose que el aumento en la concentración del catalizador NH_4OH reduce la duración de la etapa de nucleación y favorece el crecimiento de los núcleos ya formados, resultando en partículas de mayor tamaño. Los valores de potencial Z confirmaron la carga negativa de la superficie, alcanzando hasta -41.8 mV, lo que refleja una alta estabilidad coloidal.

Posteriormente, se realizó la funcionalización de las nanopartículas con dos agentes silanos: (3-aminopropil)triétoxisilano (APTES) y (3-cloropropil)triétoxisilano (CPTES). En el caso del APTES, las tres técnicas de caracterización aplicadas evidenciaron cambios estructurales y electrocinéticos consistentes con la formación de una monocapa autoensamblada estable y reproducible, destacando la aparición de bandas N–H y grupos propilo en FTIR, el cambio del potencial Z a valores positivos y la reducción de la polidispersidad. En el caso del CPTES, el espectro del FTIR nos muestra de forma más definida la banda característica de grupos propilo propios del silano, principal evidencia de la quimisorción de dicha molécula, indicando además mayor cobertura que en el caso del APTES, esto aun cuando no es posible visualizar el grupo cloro característico debido a la superposición con peaks característicos del SiO_2 . Respecto al DLS y potencial Z, se observa una mejora en la dispersidad y estabilidad coloidal posterior a la funcionalización, resultando altamente sensible a variaciones ambientales, reflejado en diferencias entre duplicados.

En conjunto, los resultados confirman la obtención de nanopartículas de SiO_2 monodispersas, estables y funcionalmente modificadas, siendo el APTES el agente silano que mostró mayor reproducibilidad en el injerto superficial, mientras que el CPTES indica una mayor cobertura. Este estudio sienta las bases para la preparación de superficies funcionalizadas de SiO_2 orientadas al ensamblaje de estructuras SURMOF, contribuyendo al desarrollo de sensores avanzados para la detección de contaminantes emergentes en el marco del Proyecto Anillo ACT210059.

Palabras claves: Nanopartículas de Silica; (3-aminopropil)triétoxisilano (APTES); (3-cloropropil)triétoxisilano CPTES; Superficie funcionalizada; Método Stöber, Dispersión de luz dinámica (DLS)

ABSTRACT

This study focuses on the synthesis and functionalization of silicon dioxide (SiO_2) nanoparticles prepared through the Stöber method, aiming to generate chemically active surfaces suitable for the controlled growth of hybrid SURMOF (Surface-mounted Metal–Organic Framework) materials. The synthesis was performed by varying the volume of the ammonium hydroxide (NH_4OH) catalyst in three conditions (550, 650, and 776 μL) to evaluate its influence on particle size, morphology, and colloidal stability.

The nanoparticles were characterized using FTIR, DLS, and Zeta potential measurements to analyze their chemical composition, hydrodynamic diameter, and surface stability. The results confirmed the formation of amorphous silica, showing the characteristic Si–O–Si bands and the presence of surface silanol (Si–OH) groups. DLS analyses revealed unimodal distributions with moderate polydispersity ($\text{PDI} = 0.23\text{--}0.30$). It was observed that increasing the NH_4OH catalyst concentration reduces the duration of the nucleation stage and promotes the growth of pre-existing nuclei, resulting in larger particle sizes. Zeta potential values confirmed the negatively charged surface, reaching up to -41.8 mV, which reflects high colloidal stability.

Subsequently, the nanoparticles were functionalized with two silane coupling agents: (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) and (3-chloropropyl)triethoxysilane (CPTES). In the case of APTES, all three characterization techniques evidenced structural and electrokinetic changes consistent with the formation of a stable and reproducible Self-assembled monolayer, highlighted by the appearance of N–H bands and propyl groups in FTIR, the shift of the zeta potential to positive values, and a reduction in polydispersity. For CPTES, the FTIR spectrum more clearly revealed the characteristic bands of propyl groups associated with the silane, constituting the main evidence of its chemisorption and indicating a higher surface coverage than that achieved with APTES. This occurs despite the inability to directly observe the characteristic chlorine group due to overlap with SiO_2 bands. Regarding DLS and zeta potential, an improvement in dispersity and colloidal stability after functionalization was observed; however, the system exhibited high sensitivity to environmental variations, as reflected by differences between duplicate measurements.

Overall, the results confirm the successful synthesis of monodisperse, stable, and functionally modified SiO_2 nanoparticles. APTES exhibited greater reproducibility in surface grafting, whereas CPTES suggested higher surface coverage. This study establishes the basis for the preparation of functionalized SiO_2 surfaces oriented toward the assembly of SURMOF structures, contributing to the development of advanced sensors for the detection of emerging contaminants within the framework of the Anillo Project ACT210059.

Keywords: Silica nanoparticles; (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES); (3-chloropropyl)triethoxysilane (CPTES); Surface functionalization; Stöber method; Dynamic Light Scattering (DLS).

GLOSARIO

Símbolo	Significado
°C	Grados Celsius
δ	<i>Bending</i> . Flexión o deformación
g	Gramos
h	Horas
min	Minutos
mL	Mililitros
mV	Milivoltio
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
μ L	Microlitros
μ m	Micrómetros
v	<i>Stretching</i> . Estiramiento
Siglas	Significado
Agua Milli-Q	Agua ultrapura
APTES	(3-aminopropil)triethoxisilano
ATR	Reflexión total atenuada.
CH ₂	Metileno
CH ₃	Metilo
CH ₂ CH ₃	Grupos etoxi
Cl	Cloro
CO ₂	Dióxido de carbono
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
CPTES	(3-cloropropil)triethoxisilano
D _H	Diámetro Hidrodinámico
DLS	Dispersión de luz dinámica
D _P	Diámetro promedio de partícula
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EtOH	Etanol
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
H ₂ O	Agua
H ₂ S	Ácido Sulhídrico
HCl	Ácido Clorhídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
H-O-H	Enlace agua
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia o de Alta Resolución

Siglas	Significado
<i>In situ</i>	En el lugar
LbL	<i>Layer by layer</i>
MOF	Estructura Metal Orgánica
MP	Material Particulado
N ₂	Nitrógeno molecular
NH ₂	Amina
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NPs	Nanopartículas
O-H	Hidroxilo
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
R	Grupo orgánico
SAM	Monocapa autoensamblada. <i>Self-assambled Monolayer</i>
SEM	Microscopia de barrido electrónico. <i>Scanning Electron Microscopy</i>
SiO ₂	Óxido de Silicio
SiOH	Silanol
Si-O-Si	Siloxano
SO ₂	Dióxido de azufre
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
TEOS	Tetraetilo ortosilicato
XPS	Espectroscopía foto electrónica de rayos X. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Zonas de sacrificio en Chile	1
1.2.	Contaminantes emergentes y sus efectos.....	1
1.3.	Limitaciones de técnicas analíticas tradicionales	2
1.4.	Metal-Organic Frameworks (MOF) y Surface-mounted Metal–Organic Frameworks (SURMOF)	3
2.	OBJETIVOS	5
2.1.	Objetivo general	5
2.2.	Objetivos específicos	5
3.	MARCO TEÓRICO	6
3.1.	Aplicación de nanopartículas para el crecimiento controlado de SURMOF.....	6
3.1.1.	Nanopartículas funcionalizadas y su rol en materiales híbridos.....	6
3.1.2.	SURMOF: Definición y relevancia	6
3.1.3.	Ventajas del uso de nanopartículas funcionalizadas.....	6
3.2.	Características fisicoquímicas de las nanopartículas de SiO ₂	7
3.2.1.	Estructura superficial y grupos silanol	8
3.2.2.	Estabilidad y propiedades fisicoquímicas.....	9
3.2.3.	Relevancia del SiO ₂ en SURMOF.....	9
3.3.	Método de síntesis: Stöber.....	10
3.3.1.	Principios del sol-gel	10
3.3.2.	Mecanismo de nucleación y crecimiento.....	10
3.3.3.	Factores que controlan el tamaño y dispersión.....	11
3.4.	Adsorción química y formación de monocapas autoensambladas (SAMs)	12
3.4.1.	Adsorción química y física: Definición.....	12
3.4.2.	Monocapas autoensambladas (SAMs): Definición y formación.....	12
3.5.	Organosilanos	14
3.5.1.	Definición	14
3.5.2.	Mecanismo general de reacción	15
3.5.3.	Mecanismo de reacción APTES	16
3.5.4.	Mecanismo de reacción CPTES	18
3.5.5.	Relevancia	19
3.6.	Técnicas de caracterización	20

3.6.1.	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	21
3.6.2.	Dispersión de luz dinámica (DLS)	23
3.6.3.	Potencial Z.....	25
4.	MATERIALES Y METODOLOGÍA	27
4.1.	Materiales, reactivos y equipos	27
4.2.	Síntesis de nanopartículas de óxido de silicio.	28
4.2.1.	Procedimiento experimental	28
4.3.	Funcionalización de nanopartículas con APTES	29
4.3.1.	Procedimiento experimental	29
4.4.	Funcionalización de nanopartículas con CPTES.....	30
4.4.1.	Procedimiento experimental	30
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
5.1.	Efecto de la concentración de NH_4OH en la síntesis de NP's de SiO_2	32
5.1.1.	FTIR	32
5.1.2.	DLS.....	35
5.1.3.	Potencial Z.....	37
5.1.4.	Análisis comparativo	38
5.2.	Funcionalización de nanopartículas de SiO_2 con APTES	39
5.2.1.	FTIR	40
5.2.2.	Potencial Z.....	41
5.2.3.	DLS.....	42
5.3.	Funcionalización de nanopartículas de SiO_2 con CPTES.....	43
5.3.1.	FTIR	43
5.3.2.	DLS.....	44
5.3.3.	Potencial Z.....	46
5.4.	Análisis comparativo entre agentes silanos utilizados	47
6.	CONCLUSIONES.....	49
7.	REFERENCIAS	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de una monocapa autoensamblada (SAM) sobre un sustrato sólido. Los grupos cabeza (color amarillo), corresponden a los grupos reactivos mediante anclaje químico al sustrato. La cadena orgánica, mostrada en color blanco y los grupos terminales, representados en color rojo, los cuales quedan expuestos hacia el medio y determinan las propiedades químicas y funcionales de la superficie modificada.	12
Figura 2. Esquema representativo del crecimiento capa a capa de un SURMOF sobre NPs funcionalizadas. En el recuadro morado se observa la formación de la monocapa autoensamblada (SAM), donde los grupos funcionales del agente de funcionalización (cuadrados azules) actúan como puntos de anclaje para los conectores metálicos (círculos rojos) y los ligandos orgánicos (líneas negras), promoviendo el crecimiento ordenado del material híbrido.	14
Figura 3. Estructura del 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES), donde se destaca el grupo terminal amino ($-\text{NH}_2$) responsable de proporcionar funcionalidad reactiva a la superficie y los grupos etoxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) encargados de la unión con el soporte inorgánico (Sigma-Aldrich, n.d.).....	17
Figura 4. Esquema de la funcionalización de nanopartículas de SiO_2 con APTES, donde los grupos etoxi del silano reaccionan con los grupos silanol de la superficie formando enlaces $\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}$, mientras que el grupo terminal $-\text{NH}_2$ queda disponible para futuras interacciones químicas.....	17
Figura 5. Estructura del (3-cloropropil)triethoxisilano (CPTES), donde el grupo terminal $-\text{Cl}$ proporciona reactividad para posteriores modificaciones químicas, y los grupos etoxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) participan en la unión covalente con la superficie de la sílice.....	18
Figura 6. Esquema de la funcionalización de nanopartículas de SiO_2 con CPTES, donde los grupos etoxi del silano reaccionan con los grupos silanol de la superficie formando enlaces $\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}$, dejando expuesto el grupo terminal cloro ($-\text{Cl}$) como sitio reactivo para futuras modificaciones.....	19
Figura 7. Esquema del principio de funcionamiento de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La radiación infrarroja incidente interactúa con la muestra, generándose procesos de absorción, transmisión y reflexión. La absorción de energía infrarroja induce vibraciones características de enlaces moleculares específicos, tales como estiramientos simétricos y antisimétricos, así como modos de flexión (scissoring) y torsión (twisting). La señal transmitida es posteriormente adquirida y procesada para obtener el espectro FTIR, en el cual se registran las bandas de absorción en función del número de onda, permitiendo la identificación de grupos funcionales presentes en la muestra (Muchaamba & Stephan, 2024).	22
Figura 8. Representación esquemática de dos nanopartículas en suspensión y las principales interacciones que determinan su estabilidad coloidal. El radio hidrodinámico (D_H) incluye tanto el núcleo inorgánico como las capas de solvatación y grupos superficiales, mientras que el radio verdadero corresponde solo al núcleo sólido. La repulsión electrostática y estérica evita la aglomeración, en contraste con las fuerzas atractivas de van der Waals, que pueden favorecerla (Lim et al., 2013).	24

Figura 9. Montaje experimental utilizado para la funcionalización de nanopartículas de SiO ₂ con APTES. El sistema consiste en un balón de fondo redondo con refrigerante de reflujo y agitación magnética, operado a una temperatura controlada de 70°C.....	30
Figura 10. FTIR de nanopartículas de SiO ₂ sintetizadas con 550 µL de NH ₄ OH como catalizador. Las curvas naranja y verde corresponden a la misma muestra, separada en dos tubos Falcon de 15 mL durante el proceso de lavado (SiO ₂ 1 y SiO ₂ 2). Las curvas azul y violeta representan el duplicado experimental de la síntesis, igualmente dividido en dos submuestras (Duplicado 1 y Duplicado 2). Se observan las bandas características de Si–O–Si y Si–OH propias de la sílice amorfa.....	33
Figura 11. FTIR de nanopartículas de SiO ₂ sintetizadas con 650 µL de NH ₄ OH como catalizador. La curva verde azulado corresponde a la muestra original de SiO ₂ , mientras que la curva magenta representa el duplicado experimental obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis. En ambos espectros se identifican las bandas características de Si–O–Si y Si–OH propias de la sílice amorfa.	34
Figura 12. FTIR de nanopartículas de SiO ₂ sintetizadas con 776 µL de NH ₄ OH como catalizador. La curva verde azulado corresponde a la muestra original de SiO ₂ y la curva magenta al duplicado experimental obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis. La coincidencia entre las curvas confirma la reproducibilidad del procedimiento de síntesis y la obtención de sílice amorfa con grupos silanol superficiales, típicos de nanopartículas de SiO ₂ preparadas por el método de Stöber.	34
Figura 13. Distribución de tamaño de partícula para las nanopartículas de SiO ₂ funcionalizadas en dos fechas distintas: (A) 10 de septiembre y (B) 11 de septiembre. En ambos casos, las muestras fueron sintetizadas variando el volumen del catalizador NH ₄ OH, correspondiendo los colores morado, verde y azul a 550 µL, 650 µL y 776 µL de NH ₄ OH, respectivamente.	36
Figura 14. Potencial Z de nanopartículas de SiO ₂ sintetizadas variando la cantidad de catalizador (NH ₄ OH). En el eje X se muestra el volumen de catalizador utilizado durante la síntesis, donde la notación (2) corresponde a los duplicados experimentales de cada concentración. Se observa que todas las muestras presentan valores negativos de potencial Z, característicos de superficies silanoles (Si–OH) desprotonadas, con una tendencia a valores más negativos para las suspensiones preparadas con mayores volúmenes de NH ₄ OH, indicando una mayor estabilidad coloidal y densidad de carga superficial.....	38
Figura 15. FTIR de nanopartículas de SiO ₂ antes (A) y después (B) de la funcionalización con 3-aminopropiltriétoxilano (APTES). En el espectro A se observan las bandas características de Si–O–Si y Si–OH propias de la sílice amorfa y en el espectro B se evidencian nuevas bandas de vibraciones de estiramiento de CH ₂ y CH ₃ y N–H, confirmando la presencia del agente silano APTES en la superficie.....	40
Figura 16. Potencial Z de nanopartículas de SiO ₂ antes y después de la funcionalización con APTES. La muestra de SiO ₂ sin modificar presenta un valor de –40.0 mV, atribuible a la presencia de grupos silanol (Si–OH) desprotonados en la superficie, responsables de la carga negativa característica de la sílice. Tras la funcionalización con APTES, el potencial Z cambia a +40.9 mV, evidenciando la incorporación de grupos amina (–NH ₂) en la superficie.	41

Figura 17. Diámetro promedio de partícula (D_p) y distribución de tamaños de nanopartículas de SiO_2 antes y después de funcionalizar con APTES. La muestra de SiO_2 sin funcionalizar (curva morada) presenta un diámetro promedio (D_p) de $0.74 \mu\text{m}$, mientras que la muestra $\text{SiO}_2@\text{APTES}$ (curva verde) muestra un D_p de $0.44 \mu\text{m}$, indicando una disminución del tamaño aparente tras la funcionalización.....	42
Figura 18. FTIR de nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar (A) y funcionalizadas con CPTES (B), sintetizadas con $776 \mu\text{L}$ de NH_4OH . La aparición de bandas C–H ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$) y la conservación de las señales Si–O–Si confirman la formación de enlaces Si–O–SiR y la funcionalización superficial con CPTES.....	44
Figura 19. Distribución de tamaño de nanopartículas de SiO_2 y $\text{SiO}_2@\text{CPTES}$ sintetizadas con $776 \mu\text{L}$ de NH_4OH en dos ensayos independientes (A y B). La disminución del diámetro promedio (D_p) tras la funcionalización indica una mejor dispersión y estabilidad coloidal de las nanopartículas.	45
Figura 20. Potencial Z de nanopartículas de SiO_2 y $\text{SiO}_2@\text{CPTES}$ sintetizadas con $776 \mu\text{L}$ de NH_4OH , correspondientes a dos ensayos independientes (A y B). Los valores negativos de -49.44 a -36.14 mV evidencian una alta estabilidad coloidal y una mínima variación en la carga superficial tras la funcionalización con CPTES.....	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales técnicas de caracterización aplicadas al estudio de nanopartículas funcionalizadas (primera parte) (Adaptado de Sypabekova et al., 2023).....	20
Tabla 2. Principales técnicas de caracterización aplicadas al estudio de nanopartículas funcionalizadas (segunda parte) (Adaptado de Sypabekova et al., 2023).....	21

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Zonas de sacrificio en Chile

Una zona de sacrificio se define como un lugar o zona habitada, en donde, la calidad de vida y entorno medioambiental ha sido afectada por la actividad industrial instalada (Vivanco, 2022). El primer Cónclave sobre Impacto Ambiental y Desarrollo Comunal desarrollado en 2014 en Chile, entiende zona de sacrificio como:

“Todos los territorios de asentamiento humano devastados ambientalmente por causa del desarrollo industrial. Lo que tiene implicancias directas en el ejercicio pleno de los derechos fundamentales de las personas: derecho a la vida, a la salud, a la educación, al trabajo, por citar algunos.”

Juntando ambas definiciones, el término zonas de sacrificio es usado para referirse a áreas geográficas de alta concentración industrial, que han provocado un daño ambiental significativo, afectando tanto el ecosistema como la calidad de sus habitantes, por tanto, se refiere a regiones donde se prioriza el desarrollo económico-industrial sobre el bienestar del medio ambiente y las comunidades locales (Veas & Fuentes, 2020).

En Chile, existen 5 zonas de sacrificio identificadas, Tocopilla, Mejillones, Huasco, Coronel y Quintero-Puchuncaví, las cuales tienen en común que son lugares donde las actividades industriales, como termoeléctricas, fundiciones, refinerías e instalaciones petroquímicas han generado emisiones persistentes de contaminantes que afectan gravemente la calidad del aire, suelo y el agua, en convivencia directa con comunidades expuestas a ellas. La repetición de episodios de intoxicación masiva y la persistencia de emisiones atmosféricas críticas han transformado estos territorios en un símbolo de la desigualdad ambiental en Chile (Veas & Fuentes, 2020).

Diversos estudios han evidenciado que los habitantes de estas zonas presentan una incidencia significativamente mayor de enfermedades respiratorias, cardiovasculares, neurológicas y oncológicas en comparación con otras regiones del país (Veas & Fuentes, 2020). La combinación de contaminantes atmosféricos, descargas industriales y suelos degradados genera un escenario de exposición crónica que vulnera el derecho constitucional a vivir en un ambiente libre de contaminación (Vivanco, 2022). A pesar de los esfuerzos normativos, como los planes de descontaminación o la actualización de normas de calidad del aire y del agua, las medidas de mitigación implementadas han sido insuficientes, careciendo de herramientas de monitoreo que permitan una respuesta temprana y efectiva ante eventos de contaminación (Páez Pinto et al., 2023).

1.2. Contaminantes emergentes y sus efectos

Las zonas de sacrificio en Chile tienen en común que son sedes de generación energética a base de fósiles como el carbón y el petróleo. En ellas se encuentran concentradas 27 de las 28 termoeléctricas existentes en el país, siendo responsables del 97% de SO₂ (dióxido de

azufre), del 88% de material particulado (MP) y del 91% de CO₂ (dióxido de carbono) y NO_x (óxido de nitrógeno) del parque eléctrico nacional (Panez Pinto et al., 2023). Sin embargo, esta problemática ambiental no sólo se limita a estos contaminantes mencionados, sino también a contaminantes emergentes, como compuestos orgánicos volátiles (COVs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), pesticidas, entre otros. Estos pueden actuar en concentraciones traza, presentar toxicidad crónica, bioacumularse y generar efectos sinérgicos, lo que dificulta su evaluación mediante enfoques normativos tradicionales (Schmidbauer & López-Aparicio, 2019).

En Chile, episodios críticos como los de agosto-septiembre de 2018 en Quintero-Puchuncaví motivaron campañas de caracterización específica de COVs (huella digital) y el diseño de medidas regulatorias focalizadas, evidenciando la necesidad de monitoreo continuo y selectivo en estos territorios. Este estudio consideró contaminantes gaseosos de la zona como halocarburos, hidrocarburos, alcoholes, ácidos orgánicos, cetonas/aldehídos, compuestos aromáticos, compuestos con cloro o grupos nitrogenados y los hidrocarburos policíclicos (HAP) más ligeros, entre otros compuestos orgánicos no conocidos (Schmidbauer & López-Aparicio, 2019).

Desde el punto de vista regulatorio, Chile dictó en 2023 su primera norma primaria de calidad del aire para un COV específico, el benceno (D.S. N° 5/2023 MMA), fijando un límite anual de 3 µg·m⁻³, siendo una norma nacional de alcance general y considerada más exigente que la de varios referentes internacionales. No obstante, otros COVs relevantes en contextos industriales, como por ejemplo, tolueno, xileno, estireno, clorados, no cuentan con norma primaria de calidad del aire específica, lo que crea un vacío para la vigilancia y gestión del riesgo en zonas complejas como Quintero-Puchuncaví. Esta escenario regulatorio refuerza la necesidad de instrumentos de detección selectivos y protocolos de monitoreo capaces de discriminar entre especies químicas con distinto perfil toxicológico (Ministerio del Medio Ambiente, 2023).

1.3. Limitaciones de técnicas analíticas tradicionales

En Chile, la detección de contaminantes atmosféricos en zonas industriales se realiza principalmente mediante equipos electroquímicos y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) o cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). En las comunas de Quintero y Puchuncaví, por ejemplo, se emplean analizadores del tipo GrayWolf para monitorear en tiempo real compuestos como COVs, NO, NO₂, H₂S y SO₂, mientras muestras del aire se envían a laboratorios especializados con equipos GC-MS, como el HUB Ambiental UPLA (Trujillo, 2023)

Sin embargo, estas técnicas presentan limitaciones importantes. Los métodos de cromatografía y espectrometría, si bien son altamente selectivos y sensibles, requieren una infraestructura compleja, equipamiento costoso, y personal especializado. Además, no permiten una medición *in situ* o en tiempo real, ya que implican el muestreo, transporte y

análisis posterior en laboratorio, generando demoras en la respuesta ante eventos críticos (Eckenrode, 2001; B. L. Smith et al., 2025; Zhang et al., 2025). Lo anterior puede impedir la activación oportuna de alertas ambientales y la protección inmediata de la población expuesta. Otra limitación radica en su baja cobertura territorial, ya que no se encuentra distribuido en todo el territorio, incluso según medios locales, en Quintero aún existen vacíos en la cobertura de monitoreo instrumental especializado (Segovia, 2022).

Ante estas limitaciones, surge la necesidad de desarrollar tecnologías portátiles que puedan ofrecer una detección rápida, selectiva y continua de múltiples contaminantes, complementando las técnicas de laboratorio tradicionales.

1.4. Metal-Organic Frameworks (MOF) y Surface-mounted Metal–Organic Frameworks (SURMOF)

El desarrollo de tecnologías analíticas portátiles y de bajo costo se ha convertido en una prioridad para la vigilancia ambiental en territorios altamente contaminados, como las zonas de sacrificio chilenas. Los métodos tradicionales, como la cromatografía de gases o líquidos acoplada a espectrometría de masas, aunque extremadamente precisos, requieren equipamiento complejo, tiempos prolongados y no permiten la detección *in situ* ni en tiempo real, limitando su aplicabilidad frente a episodios agudos de contaminación.

En este contexto, los sensores químicos basados en materiales híbridos avanzados representan una alternativa prometedora para la detección ambiental. Estos dispositivos permiten una detección rápida, selectiva y reproducible de compuestos contaminantes, incluso en concentraciones traza, mediante interacciones químicas específicas entre el analito y los sitios activos del material sensor (Zuliani et al., 2023). Dentro de estos materiales, destacan las estructuras metal-orgánicas (*Metal-Organic Frameworks*, MOF), una clase de sólidos cristalinos formados por la coordinación de iones o clústeres metálicos con ligandos orgánicos polifuncionales, que presentan propiedades únicas como alta área superficial, porosidad ajustable y diversidad estructural, características que los hacen especialmente interesantes para aplicaciones de sensado (Jiang et al., 2023; Zuliani et al., 2023).

Los MOF pueden alcanzar áreas superficiales mayores a $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, con estructuras regulables y alta densidad de sitios activos, lo que permite una adsorción y difusión controlada de moléculas pequeñas, como también de una selectividad modulable mediante la elección del ligando orgánico (Zuliani et al., 2023). A su vez, su versatilidad permite la modificación superficial o la integración con materiales inorgánicos, como nanopartículas de óxidos metálicos, con el objetivo de mejorar la estabilidad química y la sensibilidad de detección, parámetros esenciales para la aplicación ambiental (Jiang et al., 2023).

En los últimos años, los MOF montados sobre superficies (*Surface-mounted Metal–Organic Frameworks*, SURMOF) han cobrado especial relevancia en la fabricación de sensores miniaturizados, ya que permiten depositar películas delgadas y ordenadas sobre sustratos

funcionalizados, favoreciendo una transferencia eficiente de señales ópticas o electroquímicas y facilitando su integración en dispositivos portátiles (Gong et al., 2025).

Gracias a estas propiedades, los SURMOF combinan la alta sensibilidad de los MOF con la posibilidad de integrarse fácilmente en dispositivos portátiles, lo que los hace ideales para desarrollar sensores ambientales precisos y de uso práctico.

En este contexto, la presente investigación tiene por objetivo definir experimentalmente las condiciones de pretratamiento y funcionalización de nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) mediante el uso de agentes silanos, específicamente (3-aminopropil)triethoxisilano (APTES) y (3-cloropropil)triethoxisilano (CPTES). Este estudio busca optimizar la formación de monocapas autoensambladas (*Self-Assembled Monolayers*, SAM) sobre la superficie del SiO_2 , estableciendo las bases químicas necesarias para el posterior anclaje y crecimiento controlado de estructuras SURMOF. De este modo, se establece una base experimental sólida que permitirá el desarrollo futuro de sensores híbridos avanzados, capaces de combinar la estabilidad inorgánica del soporte con la sensibilidad y selectividad molecular de los materiales metal-orgánicos, orientados a la detección de contaminantes emergentes en ambientes altamente impactados como las zonas de sacrificio en Chile.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Definir experimentalmente las condiciones de pretratamiento y funcionalización de nanopartículas de óxido de silicio mediante el uso de agentes silanos (APTES y CPTES).

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de sílice mediante un método reproducible y controlado, como base para su posterior funcionalización.
- Funcionalizar la superficie de las nanopartículas con agentes silanos (APTES y CPTES), promoviendo la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) con diferentes grupos funcionales ($-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$).
- Caracterizar las nanopartículas antes y después de la funcionalización, mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), potencial Z y dispersión de luz dinámica (DLS), con el propósito de confirmar la formación de la monocapa y la adsorción efectiva de los agentes silanos.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Aplicación de nanopartículas para el crecimiento controlado de SURMOF

3.1.1. Nanopartículas funcionalizadas y su rol en materiales híbridos

Las nanopartículas (NPs) son materiales de tamaño nanométrico con propiedades fisicoquímicas únicas que difieren significativamente de sus contrapartes macroscópicas debido a su alta relación superficie-volumen. Estas características las convierten en una base estratégica para el diseño de materiales híbridos avanzados, gracias a su alta área superficial, versatilidad estructural y capacidad de modificar químicamente su superficie mediante enlaces covalentes o interacciones fisicoquímicas específicas. Esta funcionalización permite adaptar las propiedades químicas de la superficie de las nanopartículas para mejorar su compatibilidad con diferentes fases (orgánica o inorgánica) y para servir como sitios activos en procesos como catálisis, adsorción y sensado (Ahangaran & Navarchian, 2020; Nayl et al., 2022; S. Wang et al., 2023).

Las nanopartículas funcionalizadas poseen la capacidad de facilitar la adsorción selectiva de especies metálicas o ligandos orgánicos mediante interacciones de Van der Waals, puentes de hidrógeno o enlaces de coordinación, lo que resulta crucial para procesos de autoensamblaje molecular y para el crecimiento ordenado de materiales porosos sobre sustratos sólidos (Shekhah et al., 2011; Zuliani et al., 2023)

3.1.2. SURMOF: Definición y relevancia

Los *Surface-Mounted Metal–Organic Frameworks* (SURMOF) son materiales híbridos cristalinos formados por la unión coordinada de iones metálicos o clústeres con ligandos orgánicos multidentados, creciendo de manera controlada sobre una superficie funcionalizada. A diferencia de los MOF tradicionales, los SURMOF permiten el crecimiento orientado capa por capa (*layer-by-layer*, LbL), lo que posibilita controlar la orientación cristalina, el espesor y la morfología del material, donde la superficie funcionalizada actúa como nodo de anclaje inicial para los iones metálicos o ligandos orgánicos que formarán la red tridimensional (Feifel & Lisdat, 2011; Shekhah et al., 2011)

Esta metodología permite la obtención de películas delgadas altamente ordenadas, adecuadas para su integración en sensores, dispositivos fotónicos, celdas electroquímicas y membranas selectivas. Su estructura tridimensional porosa y ajustable favorece la difusión de moléculas pequeñas y la interacción específica con analitos, lo que las convierte en materiales altamente sensibles y selectivos para la detección de contaminantes emergentes, gases o biomarcadores (Jiang et al., 2023; Zuliani et al., 2023).

3.1.3. Ventajas del uso de nanopartículas funcionalizadas

El empleo de nanopartículas funcionalizadas como plataformas para el crecimiento de estructuras SURMOF presenta ventajas significativas frente al uso de superficies planas o materiales no modificados. Estas ventajas derivan de su naturaleza coloidal, su capacidad de

diseño químico y su elevada relación superficie-volumen, lo que las convierte en precursores ideales para el ensamblaje de materiales híbridos (Ahangaran & Navarchian, 2020; S. Wang et al., 2023).

En primer lugar, las nanopartículas ofrecen una amplia superficie específica y una alta densidad de sitios reactivos, lo que incrementa el número de puntos de nucleación disponibles durante el proceso de crecimiento del MOF. Esta propiedad favorece la formación de películas más homogéneas y con mayor control sobre la orientación y la cristalinidad del material final (Shekhah et al., 2011)

En segundo lugar, la versatilidad química de la funcionalización superficial permite ajustar la densidad y naturaleza de los grupos activos ($-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, entre otros), posibilitando una interacción selectiva con los nodos metálicos o ligandos orgánicos del MOF. Esta adaptabilidad química contribuye al control fino de las propiedades interfaciales, como la energía superficial, la polaridad o la hidrofobicidad, lo que se traduce en una adhesión estable y reproducible del SURMOF sobre el soporte funcionalizado (Nayl et al., 2022; S. Wang et al., 2023).

Otra ventaja importante radica en la estabilidad mecánica y térmica que ofrecen las nanopartículas inorgánicas funcionalizadas. Los enlaces covalentes formados entre los agentes de funcionalización y la superficie de óxidos metálicos (por ejemplo, TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 o SiO_2) proporcionan una interfaz robusta que resiste las variaciones de pH, temperatura y solventes, características esenciales durante la síntesis de MOF y SURMOF (Ahangaran & Navarchian, 2020).

En conjunto, estas características convierten a las nanopartículas funcionalizadas en soportes estratégicos para la ingeniería de materiales híbridos. Su combinación de alta superficie reactiva, modularidad química y estabilidad estructural permite diseñar interfaces eficientes para el crecimiento de SURMOF, favoreciendo la formación de materiales reproducibles, estables y funcionalmente activos para aplicaciones en sensado, catálisis y almacenamiento molecular.

3.2. Características fisicoquímicas de las nanopartículas de SiO_2

El dióxido de silicio (SiO_2) es uno de los óxidos metálicos más empleados como soporte en la síntesis de materiales híbridos y funcionalizados, debido a su estabilidad térmica, inercia química y abundancia natural. Su estructura amorfa o parcialmente ordenada le confiere una superficie altamente reactiva, rica en grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$), los cuales son fundamentales para la modificación superficial y el crecimiento controlado de materiales tipo MOF o SURMOF (Jal et al., 2004; Nayl et al., 2022).

Estas propiedades hacen que el SiO_2 se considere un soporte modelo en la ingeniería de interfaces químicas. La posibilidad de ajustar la densidad de grupos silanol mediante tratamientos térmicos o químicos permite diseñar superficies con distintos grados de

hidrofobicidad, reactividad y capacidad de anclaje molecular (Jal et al., 2004; Rahman et al., 2009). De esta manera, el SiO₂ ofrece un punto de partida versátil para la formación de monocapas autoensambladas (SAMs), esenciales para el crecimiento ordenado de estructuras SURMOF (Shekhah et al., 2011).

Además, su transparencia óptica, alta área superficial y compatibilidad con solventes polares y apolares lo hacen adecuado para aplicaciones en sensores ópticos y electroquímicos basados en MOF y SURMOF, donde la interacción entre la fase inorgánica (SiO₂) y la orgánica-metal (MOF) requiere una interfaz químicamente estable y reproducible (Barak, 2018).

3.2.1. Estructura superficial y grupos silanol

La superficie del SiO₂ está constituida principalmente por puentes siloxano (Si–O–Si) y grupos silanol (Si–OH), cuya proporción depende de las condiciones de síntesis, tratamiento térmico y exposición a la humedad (Jal et al., 2004). Estos grupos silanol constituyen los sitios activos más importantes de la superficie, determinando sus propiedades químicas, su afinidad por moléculas polares y su comportamiento en procesos de adsorción o anclaje (Rahman et al., 2009). Los grupos silanol pueden clasificarse en tres tipos (Mohan et al., 2024):

- Silanoles aislados: Poseen un único grupo Si–OH por átomo de silicio y son menos propensos a formar enlaces de hidrógeno.
- Silanoles geminales: Poseen dos grupos Si–OH y están unidos al mismo átomo de silicio.
- Silanoles vicinales: Situados en posiciones adyacentes y capaces de formar puentes de hidrógeno intramoleculares.

La densidad superficial de estos grupos puede alcanzar 4-5 Si–OH·nm⁻² en sílices amorfas completamente hidroxiladas (Jal et al., 2004). Esta elevada densidad favorece la interacción con moléculas polares (como agua o alcoholes) mediante puentes de hidrógeno, y otorga a la sílice una marcada hidrofiliidad (Nayl et al., 2022).

A temperaturas moderadas (≈400-750°C), los grupos Si–OH tienden a condensarse, liberando agua y formando nuevos enlaces siloxano (Si–O–Si). Este proceso, conocido como deshidroxilación, modifica la densidad de silanoles y la energía superficial, afectando la capacidad de adsorción y la estabilidad química de la nanopartícula. En medios acuosos o húmedos, en cambio, se produce el fenómeno inverso: la rehidroxilación, en la cual los enlaces Si–O–Si se rompen parcialmente para generar nuevamente grupos Si–OH. Este equilibrio entre deshidroxilación y rehidroxilación define el comportamiento superficial del SiO₂, otorgándole una capacidad de regeneración que lo hace especialmente atractivo como soporte activo para la formación de materiales híbridos y películas porosas (Jal et al., 2004).

En síntesis, la superficie del SiO₂ es dinámica y altamente ajustable. La cantidad, tipo y disposición de los grupos silanol determinan su estabilidad, polaridad, acidez superficial y

afinidad por distintas especies químicas, factores que resultan críticos en aplicaciones donde se requiere una interfaz controlada y reproducible, como en la adsorción molecular o en el crecimiento orientado de estructuras híbridas tipo SURMOF.

3.2.2. Estabilidad y propiedades fisicoquímicas

El SiO₂ presenta una gran estabilidad térmica (con transformaciones de superficie hasta (~750°C) y una resistencia química elevada frente a la mayoría de los solventes y reactivos orgánicos, excepto en condiciones altamente alcalinas donde puede disolverse formando silicato (Nayl et al., 2022). Su red tridimensional de enlaces Si–O–Si le confiere una resistencia mecánica y térmica destacable, así como una baja expansión térmica, cualidades deseables en el contexto del crecimiento de materiales híbridos que pueden someterse a variaciones de temperatura y pH durante la síntesis (Barak, 2018).

Además, las nanopartículas de SiO₂ pueden obtenerse con morfologías controladas (esféricas, mesoporosas o dendríticas) y tamaños ajustables, optimizando la difusión de reactivos y el anclaje de especies metálicas durante la formación de MOF y SURMOF (Nayl et al., 2022; Rahman et al., 2009).

La alta densidad de grupos silanol y la posibilidad de funcionalización selectiva también confieren al SiO₂ una excelente compatibilidad con metales como Cu²⁺, Zn²⁺ o Zr⁴⁺, empleados como nodos de coordinación en los MOF. Este acoplamiento químico estable contribuye a la adhesión firme y duradera de las estructuras SURMOF, además de mejorar su estabilidad frente a la hidrólisis y la desorción en condiciones ambientales o de operación prolongada (Shekhah et al., 2011).

3.2.3. Relevancia del SiO₂ en SURMOF

En el desarrollo de sensores ambientales basados en materiales híbridos, el SiO₂ se posiciona como un soporte funcional ideal. Su combinación de estabilidad estructural, superficie reactiva y compatibilidad química le permite servir de interfaz entre la fase inorgánica y la red metal-orgánica (Barak, 2018; Shekhah et al., 2011).

Las superficies de SiO₂ funcionalizadas, con agentes silanos, actúan como plataformas de anclaje químico donde los grupos terminales pueden coordinarse con los centros metálicos del precursor del MOF, permitiendo un crecimiento orientado y reproducible del SURMOF. Esta interfaz inorgánico-orgánica no solo mejora la adherencia del material, sino que además aumenta la sensibilidad y selectividad de los sensores resultantes, lo cual es esencial para la detección de contaminantes emergentes en concentraciones traza (Nayl et al., 2022)

Por tanto, las nanopartículas de SiO₂ representan un componente clave en la ingeniería de materiales híbridos avanzados, al ofrecer una superficie funcionalmente activa, estable y adaptable para el desarrollo de películas SURMOF orientadas a aplicaciones ambientales, catalíticas y ópticas.

3.3. Método de síntesis: Stöber

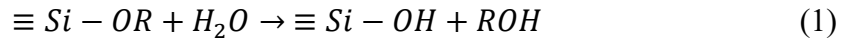
El método desarrollado por Stöber, Fink y Bohn en 1968 constituye uno de los procedimientos más utilizados para la obtención de nanopartículas monodispersas de dióxido de silicio (SiO₂) mediante un proceso sol–gel en medio alcohólico básico. Este método se basa en la hidrólisis y condensación controlada de un alcóxido de silicio, generalmente tetraetilortosilicato (TEOS), en una mezcla de etanol, agua y una base como catalizador (típicamente amoníaco). La simplicidad del sistema y la posibilidad de controlar el tamaño, la morfología y la dispersión de las partículas hacen que este método sea ampliamente empleado en la síntesis de nanopartículas destinadas a aplicaciones ópticas, catalíticas y de sensado (Brinker & Scherer, 1990; Stöber et al., 1968).

3.3.1. Principios del sol-gel

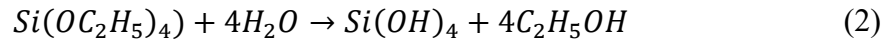
El método de Stöber se fundamenta principalmente en dos etapas principales:

- i. **Hidrólisis del TEOS:** El precursor (Si(OC₂H₅)₄) reacciona con moléculas de agua bajo catálisis básica, formando silanoles (Si-OH) y liberando etanol como subproducto.

Hidrólisis

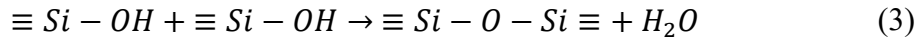


Hidrólisis del TEOS

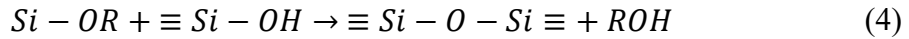


- ii. **Condensación de grupos silanol:** Los grupos -SiOH generados reaccionan entre sí o con grupos -SiOR remanentes, formando enlaces siloxano (Si-O-Si) y liberando agua o etanol.

Condensación del agua



Condensación del alcohol



Estos procesos de hidrólisis y condensación ocurren de manera simultánea y conducen a la formación de partículas coloidales de SiO₂ que crecen y se agregan controladamente hasta alcanzar un tamaño estable (Brinker & Scherer, 1990; Rubio et al., 1998).

3.3.2. Mecanismo de nucleación y crecimiento

Durante la síntesis, la relación molar entre el agua, el TEOS y el amoníaco determina el régimen de crecimiento de las nanopartículas. Inicialmente, las moléculas de TEOS parcialmente hidrolizadas generan núcleos amorfos de sílice que actúan como centros de nucleación. Una vez formados estos núcleos, el crecimiento ocurre por deposición de

especies monoméricas o pequeñas oligoméricas de sílice sobre su superficie, en un proceso conocido como crecimiento secundario (Bogush et al., 1988; Brinker & Scherer, 1990).

La velocidad de hidrólisis depende fuertemente del pH: bajo catálisis básica, el proceso de condensación es más rápido, lo que favorece la formación de partículas esféricas bien definidas. En contraste, en medios ácidos se forman geles o redes ramificadas sin estructura coloidal definida (Tejedor-Tejedor et al., 1998).

Además, el amoníaco actúa como catalizador y como estabilizante electrostático, ya que sus iones NH_4^+ adsorbidos en la superficie de las nanopartículas proporcionan una carga superficial negativa que evita la agregación prematura. Este equilibrio entre la velocidad de hidrólisis y condensación, junto con la repulsión electrostática, permite obtener partículas monodispersas y esféricas de tamaño ajustable entre 50 nm y varios micrómetros (Bogush et al., 1988; Stöber et al., 1968).

3.3.3. Factores que controlan el tamaño y dispersión

Los parámetros más relevantes que determinan el tamaño final de las partículas son:

- **Concentración de amoníaco (NH_4OH):** un aumento en la cantidad de catalizador incrementa la velocidad de hidrólisis del TEOS, generando un mayor número de núcleos y, por consiguiente, partículas más pequeñas. Sin embargo, concentraciones excesivas pueden inducir agregación o crecimiento no uniforme (Rahman et al., 2009).
- **Relación agua/TEOS:** al aumentar la proporción de agua, se promueve la hidrólisis completa del precursor, lo que puede conducir a un aumento en la polidispersidad si no se controla adecuadamente el pH.
- **Concentración de TEOS:** altas concentraciones favorecen el crecimiento sobre los núcleos existentes, produciendo partículas más grandes.
- **Tiempo de reacción y la temperatura:** la maduración de las partículas (aging) determina su densificación y su grado de porosidad. Temperaturas entre 25–70°C son comunes para asegurar la homogeneidad de la reacción (Brinker & Scherer, 1990).

Estos parámetros se optimizan experimentalmente según la aplicación deseada.

La versatilidad, reproducibilidad y control estructural del método de Stöber lo convierten en una herramienta fundamental en la síntesis de nanopartículas de sílice para aplicaciones tecnológicas avanzadas. Su capacidad para generar partículas esféricas con superficie fácilmente modificable lo hace particularmente adecuado para la funcionalización química y el crecimiento de materiales híbridos tipo SURMOF, donde la uniformidad y estabilidad superficial son esenciales para lograr una adherencia y orientación controlada de las capas posteriores.

3.4. Adsorción química y formación de monocapas autoensambladas (SAMs)

3.4.1. Adsorción química y física: Definición

El fenómeno de adsorción describe la adherencia de átomos, iones o moléculas (adsorbato) sobre la superficie de un sólido (adsorbente), formando una capa superficial de material adsorbido. Dependiendo del tipo de interacción predominante, puede clasificarse en fisisorción o quimisorción (Mohan et al., 2024; Norskov, 1990).

La fisisorción se caracteriza por interacciones débiles de tipo *Van der Waals*, que incluyen fuerzas de dispersión, polarización y dipolo-cuadrupolo. Este proceso es reversible, en general ocurre a bajas temperaturas y no implica modificación química del adsorbato (Norskov, 1990). En contraste, la quimisorción involucra la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie, generalmente covalentes o de coordinación, lo que confiere una mayor estabilidad y especificidad de la interacción (Schwartz, 2001).

En sistemas sólidos, la quimisorción tiene un rol fundamental en la formación de monocapas autoensambladas (SAMs), ya que permite la unión estable de moléculas orgánicas o inorgánicas sobre superficies oxidadas o metálicas, estableciendo la base estructural para la funcionalización y posterior crecimiento de materiales híbridos avanzados como los SURMOF (Love et al., 2005; Pujari et al., 2014).

3.4.2. Monocapas autoensambladas (SAMs): Definición y formación

Las monocapas autoensambladas (*Self-Assembled Monolayers*, SAMs) son estructuras organizadas de tipo orgánico formadas mediante la adsorción química de moléculas sobre una superficie sólida, las cuales se autoorganizan espontáneamente en una disposición ordenada, generalmente cristalina o semicristalina (Love et al., 2005). Estas monocapas están compuestas por tres partes fundamentales (*Figura 1*) (Love et al., 2005; Schwartz, 2001).

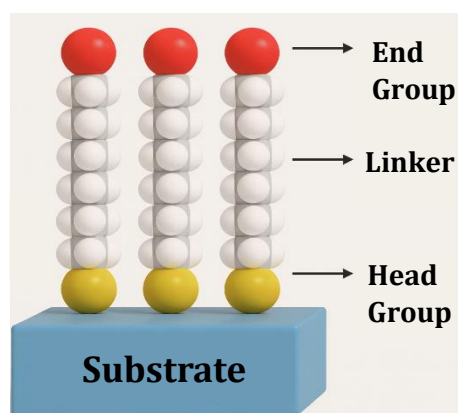


Figura 1. Representación esquemática de una monocapa autoensamblada (SAM) sobre un sustrato sólido. Los grupos cabeza (color amarillo), corresponden a los grupos reactivos mediante anclaje químico al sustrato. La cadena orgánica, mostrada en color blanco y los grupos terminales, representados en color rojo, los cuales quedan expuestos hacia el medio y determinan las propiedades químicas y funcionales de la superficie modificada.

- i. **Grupo cabeza (*Head group*):** Región reactiva que presenta afinidad química con el sustrato (por ejemplo, grupos silanol -SiOH en sílice o tioles -SH en oro).
- ii. **Cadena orgánica (*Spacer o tail*):** Actúa como separador estructural y contribuye a la organización por interacciones *Van der Waals* entre cadenas vecinas.
- iii. **Grupo terminal (*End group*):** Funcionalidad expuesta hacia el medio que puede modificarse según la aplicación deseada (por ejemplo, -NH_2 , -COOH , -Cl , -CH_3).

El proceso de formación de una SAM ocurre generalmente en tres etapas (Love et al., 2005; Pujari et al., 2014):

- i. Transporte de las moléculas desde la fase líquida o vapor hacia la superficie.
- ii. Adsorción química (quimisorción) de los grupos cabeza sobre el sustrato, formando enlaces covalentes o coordinativos.
- iii. Autoorganización de las cadenas laterales mediante interacciones *Van der Waals* y fuerzas dipolares, alcanzando una estructura ordenada de baja energía superficial.

La energía libre del sistema se minimiza al alcanzar un empaquetamiento denso y ordenado, lo que confiere a la monocapa una alta estabilidad termodinámica y química. La orientación y densidad de la SAM dependen fuertemente del tipo de sustrato, el solvente, la temperatura, el pH y la concentración de las especies adsorbidas (Love et al., 2005).

La formación controlada de SAMs permite modificar selectivamente la química superficial de materiales inorgánicos, transformando superficies hidroxiladas en materiales funcionales. Esta capacidad resulta crucial para el desarrollo de sensores, catalizadores, recubrimientos biocompatibles y materiales híbridos como los SURMOF, donde la uniformidad y reproducibilidad de la SAM determinan la calidad del anclaje del material posterior (Mohan et al., 2024; Pujari et al., 2014).

En superficies de óxidos metálicos como SiO_2 , TiO_2 o Al_2O_3 , la presencia de grupos -OH favorece la formación de enlaces Si-O-Si o M-O-Si al reaccionar con agentes silanos, generando una interfaz robusta y estable. Por su parte, las interacciones laterales de *Van der Waals* entre las cadenas orgánicas vecinas promueven la organización lateral de la monocapa, asegurando homogeneidad y estabilidad frente a condiciones ambientales adversas (Pujari et al., 2014; Schwartz, 2001).

En la *Figura 2*, se observa una nanopartícula de óxido metálico funcionalizada mediante una monocapa autoensamblada (SAM) (destacada por un cuadrado de color morado). Esta capa orgánica ordenada está constituida por moléculas con un grupo cabeza reactivo que se une covalentemente a la superficie de la nanopartícula, una cadena orgánica que promueve la autoorganización por interacciones de *Van der Waals*, y un grupo terminal funcional que actúa como sitio activo para el anclaje de especies metálicas u orgánicas. Durante las etapas posteriores (1st, 2nd y N cycles), los nodos metálicos (círculos rojos) y los ligandos orgánicos (líneas negras) se coordinan secuencialmente a los grupos funcionales de la SAM, generando una red tridimensional ordenada. Este proceso capa a capa da origen a la estructura

SURMOF, donde la SAM determina la orientación y la adherencia del crecimiento, permitiendo obtener películas híbridas uniformes, estables y reproducibles.

Así, la SAM actúa como interfaz química de enlace entre el soporte inorgánico (la nanopartícula) y la estructura orgánica-metal del SURMOF, siendo fundamental para garantizar la continuidad estructural y la funcionalidad del material final.

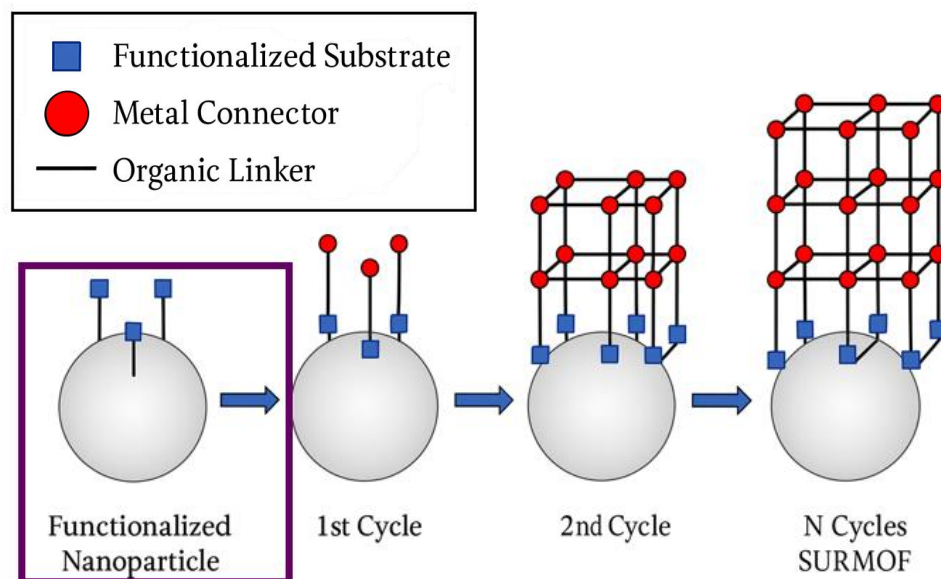


Figura 2. Esquema representativo del crecimiento capa a capa de un SURMOF sobre NPs funcionalizadas. En el recuadro morado se observa la formación de la monocapa autoensamblada (SAM), donde los grupos funcionales del agente de funcionalización (cuadrados azules) actúan como puntos de anclaje para los conectores metálicos (círculos rojos) y los ligandos orgánicos (líneas negras), promoviendo el crecimiento ordenado del material híbrido.

En resumen, las SAMs constituyen interfaces funcionales estratégicas que permiten adaptar la naturaleza química y física de las superficies inorgánicas, optimizando la adherencia, la orientación y la funcionalidad requeridas para el crecimiento controlado de materiales híbridos avanzados como los SURMOF.

3.5. Organosilanos

3.5.1. Definición

Los organosilanos son compuestos organometálicos de estructura general $R-(CH_2)_n-Si(OR')_3$ donde R representa un grupo funcional orgánico, por ejemplo, $-NH_2$, $-Cl$, $-COOH$, $-SH$ o $-CH_3$, y OR' corresponde a grupos alcoxi hidrolizables como $-OCH_3$ o $-OC_2H_5$. Su estructura bifuncional permite que la molécula actúe como puente químico entre fases inorgánicas y orgánicas, mediante la formación de enlaces covalentes estables con superficies ricas en

grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) presentes en óxidos metálicos como SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 (Pujari et al., 2014).

Gracias a esta dualidad estructural, los organosilanos son ampliamente empleados en la modificación superficial de materiales inorgánicos, ya que permiten introducir grupos funcionales específicos que modifican la energía superficial, la polaridad y la reactividad del soporte (Cueto-Díaz et al., 2021; Schwartz, 2001). En consecuencia, se generan interfaces químicamente estables capaces de interactuar selectivamente con otras especies químicas o biológicas, lo que resulta esencial para aplicaciones en sensores, catálisis heterogénea, recubrimientos y materiales híbridos (Dhaffouli et al., 2024; Pujari et al., 2014).

Entre los organosilanos más utilizados destacan:

- (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES), que incorpora grupos aminos ($-\text{NH}_2$) con afinidad por iones metálicos y ligandos orgánicos, comúnmente empleado en la preparación de superficies para el crecimiento de materiales tipo MOF y SURMOF (Cueto-Díaz et al., 2021; Dhaffouli et al., 2024).
- (3-cloropropil)trietoxisilano (CPTES), cuyo grupo cloruro ($-\text{Cl}$) permite posteriores modificaciones químicas mediante reacciones de sustitución nucleofílica (Adam et al., 2009).
- (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS), que contiene grupos tiol ($-\text{SH}$) útiles para la inmovilización de metales pesados o biomoléculas (Barak, 2018).
- (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano (GPTMS), empleado para generar superficies epoxi reactivas en la síntesis de materiales híbridos o adhesivos estructurales (Marín-Pareja et al., 2015).

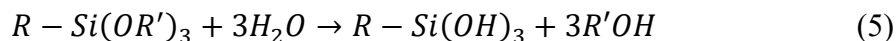
En general, la elección del agente silano depende del tipo de superficie y del propósito funcional. En materiales destinados al crecimiento controlado de estructuras híbridas (SURMOF), los organosilanos cumplen un rol crucial al formar monocapas autoensambladas (SAMs) que facilitan el anclaje ordenado de iones metálicos y ligandos orgánicos (Pujari et al., 2014). Esta funcionalización mejora la compatibilidad entre fases y permite un controlar la orientación, densidad y homogeneidad de las capas resultantes, garantizando la estabilidad química y térmica (Karnati et al., 2019; Yu et al., 2018).

3.5.2. Mecanismo general de reacción

El proceso de funcionalización de superficies mediante organosilanos comprende tres etapas principales: hidrólisis, condensación y reticulación superficial, que transforman la superficie hidroxilada del material en una interfaz covalentemente modificada (Adam et al., 2009; Schwartz, 2001).

i. Hidrólisis

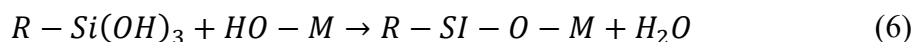
Los grupos alcoxi ($-\text{OR}'$) presentes en la molécula del silano reaccionan con moléculas de agua, generando grupos silanol ($-\text{Si}-\text{OH}$) y liberando alcohol como subproducto.



Esta reacción puede ocurrir tanto en fase acuosa como en solventes parcialmente miscibles con agua como etanol o tolueno con trazas de humedad. La velocidad de hidrólisis depende de la naturaleza del grupo alcoxi, el pH, la temperatura y la polaridad del medio (Adam et al., 2009; Pujari et al., 2014).

ii. Condensación

Una vez formados los silanoles, estos pueden condensarse entre sí o reaccionar con los grupos hidroxilo (–OH) presentes en la superficie del óxido metálico, formando enlaces covalentes tipo Si–O–Si o Si–O–M (donde M representa el metal del soporte, por ejemplo, Si, Ti o Al).



Esta etapa define la densidad de anclaje y la estabilidad de la capa orgánica. Si la condensación ocurre sobre la superficie, se obtiene una monocapa estable; en cambio, si ocurre en solución, se forman oligómeros o polisiloxanos no anclados (Pujari et al., 2014; Schwartz, 2001).

iii. Reticulación

Los grupos silanol remanentes pueden seguir condensándose, dando lugar a una red tridimensional de enlaces Si–O–Si, que confiere estabilidad mecánica y térmica a la superficie funcionalizada (Adam et al., 2009; Pujari et al., 2014). Factores como humedad, pureza del solvente, tiempo de curado y concentración del silano determinan la calidad de la capa resultante (Dhaffouli et al., 2024; Yu et al., 2018).

Un control preciso de estas condiciones permite obtener monocapas autoensambladas ordenadas y reproducibles, fundamentales para procesos posteriores como la deposición de estructuras SURMOF o la inmovilización de biomoléculas.

3.5.3. Mecanismo de reacción APTES

El (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) es uno de los agentes silanos más empleados en la modificación superficial de materiales inorgánicos, debido a su estructura bifuncional $H_2N-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ (Figura 3), que combina un extremo reactivo con los grupos hidroxilo de la superficie y otro terminal con funcionalidad amino. Esta dualidad lo convierte en un enlace químico eficiente entre fases inorgánicas y orgánicas, permitiendo obtener superficies con grupos amina disponibles para posteriores reacciones de acoplamiento, adsorción o crecimiento de materiales híbridos (Pujari et al., 2014; Schwartz, 2001).

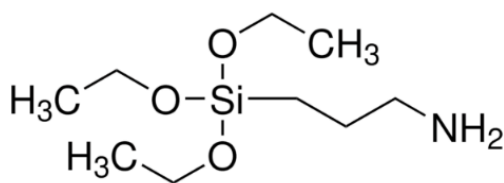


Figura 3. Estructura del 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES), donde se destaca el grupo terminal amino ($-\text{NH}_2$) responsable de proporcionar funcionalidad reactiva a la superficie y los grupos etoxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) encargados de la unión con el soporte inorgánico (Sigma-Aldrich, n.d.-a).

El proceso de anclaje del APTES sobre una superficie de óxido metálico, como el SiO_2 (Figura 4), se desarrolla en tres etapas principales que determinan la estabilidad y uniformidad de la capa obtenida.

Inicialmente, ocurre la hidrólisis de los grupos etoxi del APTES, donde el silano reacciona con moléculas de agua generando grupos silanol ($-\text{Si}-\text{OH}$) y etanol como subproducto. Estos grupos hidroxilados son altamente reactivos y constituyen los precursores necesarios para el siguiente paso. Posteriormente, durante la condensación, los silanoles formados se enlazan covalentemente con los grupos hidroxilo de la superficie del SiO_2 , dando origen a enlaces $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ estables que fijan el agente silano a la matriz inorgánica. Finalmente, en la etapa de autoorganización, las cadenas propílicas del APTES se alinean espontáneamente mediante interacciones de Van der Waals, mientras los grupos amino ($-\text{NH}_2$) quedan orientados hacia el exterior, formando una monocapa autoensamblada (SAM) ordenada (Ahangaran & Navarchian, 2020; Pujari et al., 2014).

Esta estructura organizada proporciona una superficie funcional, estable y con alta densidad de sitios activos, lista para interactuar con especies metálicas o ligandos orgánicos en procesos posteriores como el crecimiento de estructuras SURMOF.

Reacción general simplificada

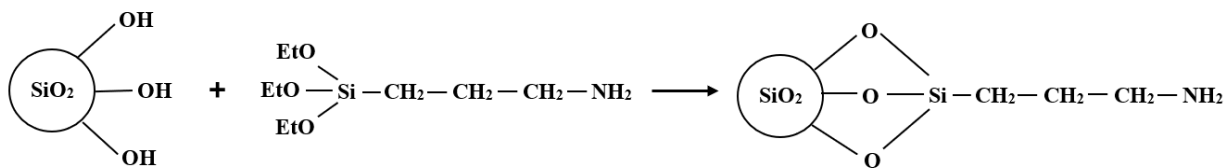


Figura 4. Esquema de la funcionalización de nanopartículas de SiO_2 con APTES, donde los grupos etoxi del silano reaccionan con los grupos silanol de la superficie formando enlaces $\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}$, mientras que el grupo terminal $-\text{NH}_2$ queda disponible para futuras interacciones químicas.

La capa resultante actúa como una monocapa autoensamblada (SAM) que no solo confiere estabilidad coloidal, sino que además facilita la nucleación del SURMOF al servir como sitio de coordinación para los nodos metálicos del material (Pujari et al., 2014; Shekhah et al., 2011).

El APTES destaca por su alta reactividad y versatilidad química, permitiendo una fuerte adhesión covalente entre la superficie del óxido y la capa orgánica, mientras los grupos amino terminales facilitan procesos de coordinación metálica o acoplamiento molecular (Karnati et al., 2019). Además, es un reactivo económico y ampliamente disponible, compatible con distintas condiciones de reacción, lo que posibilita obtener superficies estables y funcionales, adecuadas para la síntesis de materiales híbridos como MOF y SURMOF.

El APTES es especialmente adecuado como precursor de superficie para el crecimiento de estructuras SURMOF basadas en el MOF $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{bpy})$, compuesto por iones Cu^{2+} , ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) y 4,4'-bipiridina (bpy). Los grupos amino del APTES coordinan eficientemente con los centros metálicos de cobre (Cu^{2+}), facilitando la nucleación controlada del MOF sobre la superficie funcionalizada. Esta interacción promueve una adhesión orientada capa por capa (Layer-by-Layer, LbL), asegurando una estructura cristalina homogénea y estable (Shekhah et al., 2011).

El MOF $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{bpy})$ ha demostrado alta afinidad hacia compuestos orgánicos volátiles (COVs) y moléculas aromáticas, lo que lo convierte en un candidato prometedor para la detección de contaminantes emergentes en ambientes industriales (Karnati et al., 2019).

3.5.4. Mecanismo de reacción CPTES

El (3-cloropropil)triétoxisilano (CPTES) es un agente organosilano ampliamente empleado para modificar químicamente superficies de óxidos metálicos debido a su capacidad de introducir grupos terminales clorados ($-\text{Cl}$) altamente reactivos (*Figura 5*), que permiten posteriores transformaciones químicas o anclajes covalentes de especies orgánicas y metálicas. Su mecanismo de reacción con superficies hidroxiladas, como el SiO_2 , comparte principios con el del APTES, aunque el grupo terminal determina diferencias importantes en la reactividad superficial y el tipo de enlaces generados (González-Calderón et al., 2021; Liu et al., 2020).

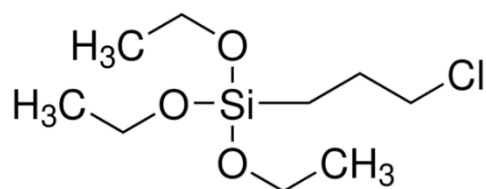


Figura 5. Estructura del (3-cloropropil)triétoxisilano (CPTES), donde el grupo terminal $-\text{Cl}$ proporciona reactividad para posteriores modificaciones químicas, y los grupos etoxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) participan en la unión covalente con la superficie de la sílice (Sigma-Aldrich, n.d.-b).

En una primera etapa, ocurre la hidrólisis de los grupos etoxi ($-\text{OEt}$) del CPTES en presencia de trazas controladas de agua o humedad, generando grupos silanol ($-\text{Si}-\text{OH}$) y liberando etanol. Estos grupos hidroxilados reaccionan con los grupos silanol superficiales del sustrato, dando paso a una reacción de condensación que forma enlaces covalentes $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ entre la

molécula de CPTES y la superficie del óxido metálico. Este proceso libera una molécula de etanol por cada enlace formado, consolidando una unión química fuerte y estable (Rahma et al., 2015).

Durante la etapa de autoorganización, las cadenas propílicas tienden a orientarse paralelamente mediante interacciones de Van der Waals, generando una monocapa ordenada con los grupos terminales $-Cl$ expuestos hacia el medio (*Figura 6*). Estos grupos confieren una funcionalidad electrofílica a la superficie, capaz de participar en posteriores reacciones de sustitución nucleofílica (por ejemplo, con aminas, tioles o ligandos nitrogenados) o actuar como sitios de anclaje para la coordinación de especies metálicas en procesos de crecimiento de estructuras tipo SURMOF (Liu et al., 2020; Rahma et al., 2015).

Reacción general simplificada

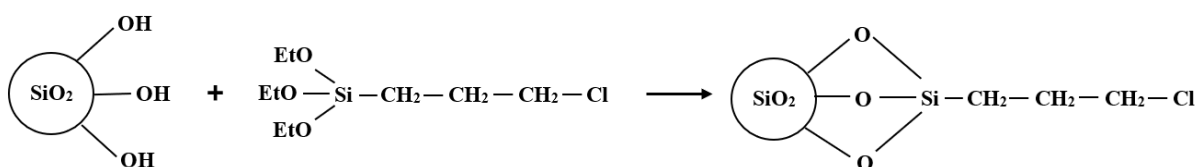


Figura 6. Esquema de la funcionalización de nanopartículas de SiO_2 con CPTES, donde los grupos etoxi del silano reaccionan con los grupos silanol de la superficie formando enlaces $Si-O-SiR$, dejando expuesto el grupo terminal cloro ($-Cl$) como sitio reactivo para futuras modificaciones.

El éxito de la funcionalización con CPTES depende fuertemente del control de la humedad y de la pureza del solvente empleado, siendo el tolueno seco uno de los medios más adecuados para evitar la condensación prematura o la polimerización del silano en fase líquida, lo que puede generar capas heterogéneas o no adheridas al soporte (Rahma et al., 2015)

Finalmente, la superficie funcionalizada con grupos $-Cl$ puede ser utilizada como plataforma reactiva para la inmovilización de ligandos orgánicos o metálicos que servirán como nodos en la formación de MOF o SURMOF, actuando como un punto intermedio versátil entre la superficie inorgánica y la red organometálica resultante (González-Calderón et al., 2021; Liu et al., 2020).

3.5.5. Relevancia

La presencia de grupos funcionales terminales definidos en la superficie funcionalizada es esencial para el crecimiento controlado de materiales SURMOF. Tanto el APTES como el CPTES ofrecen diferentes estrategias de anclaje: el primero mediante coordinación directa de los grupos $-NH_2$ con nodos metálicos, y el segundo favorece reacciones mediante sustitución nucleofílica o coordinación indirecta del átomo de cloro, facilitando la incorporación de ligandos o especies metálicas (Pujari et al., 2014; Shekhah et al., 2011).

Durante la síntesis de SURMOF mediante la metodología *layer-by-layer* (LbL), los grupos funcionales presentes en la SAM interactúan secuencialmente con soluciones de iones metálicos (por ejemplo, Cu^{2+} , Zn^{2+} o Co^{2+}) y ligandos orgánicos (como BTC, BDC o bpy), generando una red tridimensional ordenada y orientada (Shekhah et al., 2011).

Entre los materiales comúnmente crecidos sobre superficies funcionalizadas se encuentran HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$), $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{bpy})$, ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{MeIM})_2$), UiO-66 ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$) y MOF-5 ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$), los cuales destacan por su alta selectividad y sensibilidad en la detección de gases, compuestos orgánicos volátiles y metales pesados (Muthukumaran et al., 2025; Shekhah et al., 2011).

Finalmente, la adecuada funcionalización de la superficie garantiza una adhesión uniforme y reproducible del SURMOF, así como un control preciso sobre su morfología, espesor y orientación cristalina, factores determinantes en la eficiencia de los sensores híbridos (Shekhah et al., 2011).

3.6. Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales nanométricos es una etapa fundamental dentro del estudio de su síntesis y modificación superficial, ya que permite comprender la relación existente entre su estructura, morfología y propiedades fisicoquímicas. En particular, las nanopartículas funcionalizadas requieren de un conjunto de técnicas que posibiliten confirmar la presencia de grupos activos, evaluar la homogeneidad del recubrimiento, determinar la estabilidad coloidal y verificar la composición superficial (Sypabekova et al., 2023).

En el caso de materiales híbridos o sistemas basados en óxidos metálicos funcionalizados, la combinación de métodos espectroscópicos, electrocinéticos y microscópicos posibilita una caracterización integral del material. De acuerdo con Sypabekova et al., 2023, la selección de las técnicas depende del tipo de información requerida y del nivel de precisión necesario para el estudio, ya que cada método presenta ventajas y limitaciones específicas. En la *Tabla 1* y *2* se resumen las principales técnicas analíticas utilizadas en la caracterización de nanopartículas funcionalizadas, destacando su principio de funcionamiento y la información que aportan sobre la superficie o la estructura del material.

Tabla 1. Principales técnicas de caracterización aplicadas al estudio de nanopartículas funcionalizadas (primera parte) (Adaptado de Sypabekova et al., 2023).

Método	Descripción general
FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	Permite identificar grupos funcionales y enlaces químicos presentes en la superficie del material mediante el análisis de las vibraciones moleculares características. Es una herramienta clave para confirmar la funcionalización química.

Tabla 2. Principales técnicas de caracterización aplicadas al estudio de nanopartículas funcionalizadas (segunda parte) (Adaptado de Sypabekova et al., 2023).

Método	Descripción general
DLS (Dynamic Light Scattering)	Determina el diámetro hidrodinámico y la distribución de tamaños de las nanopartículas en suspensión, proporcionando información sobre la estabilidad coloidal y la posible agregación del sistema.
Potencial Zeta	Evalúa la carga superficial efectiva y la estabilidad electrocinética de una dispersión, indicando la influencia de la modificación superficial sobre la repulsión o atracción entre partículas.
XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	Técnica de análisis de superficie que permite identificar los elementos presentes y sus estados de enlace químico, determinando la composición superficial y la presencia de especies orgánicas o inorgánicas funcionales.
EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)	Se utiliza para determinar la composición elemental del material, generalmente acoplada a microscopía electrónica de barrido (SEM), aportando información sobre la distribución de los elementos en la superficie.
SEM/TEM (Scanning/Transmission Electron Microscopy)	Proporcionan imágenes de alta resolución que permiten observar la morfología, tamaño y distribución de las nanopartículas, así como la homogeneidad de las capas funcionales.

En este trabajo se profundiza en tres técnicas principales: FTIR, DLS y potencial zeta, utilizadas de forma complementaria para analizar los cambios estructurales y superficiales asociados al proceso de funcionalización.

3.6.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una de las herramientas más utilizadas para la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos, debido a su capacidad de identificar grupos funcionales presentes en una muestra mediante el análisis de las vibraciones moleculares de los enlaces químicos. Este método se basa en la interacción de la radiación infrarroja con la materia, donde determinados enlaces absorben la energía a frecuencias específicas, generando bandas características que dependen de la estructura y del entorno químico de cada grupo atómico (Griffiths & De Haseth, 2007).

El espectro resultante, obtenido en forma de absorción o transmitancia, representa la energía absorbida por la muestra en función del número de onda (cm^{-1}). Cada banda observada corresponde a un modo vibracional particular, como los estiramientos (*stretching*) o deformaciones (*bending*) de enlaces C–H, N–H, O–H o Si–O, entre otros (B. Smith, 1999).

Desde el punto de vista molecular, las moléculas pueden presentar diversos modos vibracionales, principalmente de estiramiento (*stretching*) y flexión (*bending*). El estiramiento corresponde a la oscilación del enlace a lo largo de su eje, pudiendo ser simétrico (los átomos se mueven simultáneamente hacia dentro y fuera del centro) o asimétrico (un átomo se acerca mientras el otro se aleja). Por otro lado, la flexión o deformación angular, en cambio, involucra el movimiento de los átomos fuera del eje del enlace, y puede presentarse en formas de balanceo (*wagging*), torsión (*twisting*), o vaivén (*rocking*) (Griffiths & De Haseth, 2007; B. Smith, 1999).

Cada grupo funcional posee un patrón vibracional distintivo, lo que permite asignar las bandas observadas en el espectro a tipos específicos de enlaces. Estas posiciones dependen de factores como la masa atómica, la fuerza del enlace, la geometría molecular y las interacciones intermoleculares, otorgando al FTIR el carácter de una técnica de “huella digital”, ya que cada sustancia posee un espectro único (B. Smith, 1999).

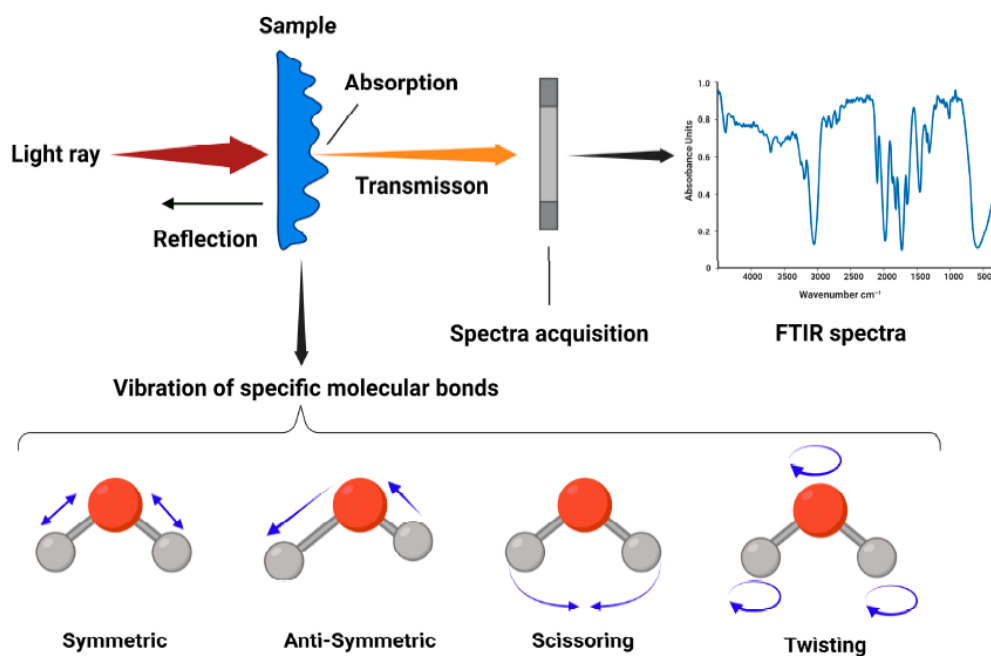


Figura 7. Esquema del principio de funcionamiento de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La radiación infrarroja incidente interactúa con la muestra, generándose procesos de absorción, transmisión y reflexión. La absorción de energía infrarroja induce vibraciones características de enlaces moleculares específicos, tales como estiramientos simétricos y antisimétricos, así como modos de flexión (scissoring) y torsión (twisting). La señal transmitida es posteriormente adquirida y procesada para obtener el espectro FTIR, en el cual se registran las bandas de absorción en función del número de onda, permitiendo la identificación de grupos funcionales presentes en la muestra (Muchaamba & Stephan, 2024).

La configuración ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflectance*) resulta especialmente ventajosa para el análisis de sólidos finos o nanopartículas, ya que evita preparaciones complejas y permite obtener espectros representativos de la superficie activa. Esta modalidad utiliza un cristal de alta refracción que genera reflexiones internas múltiples, promoviendo la interacción entre la radiación infrarroja y la muestra en una profundidad de penetración del orden de micrómetros (Mirabella, 1992).

En el contexto de la caracterización de nanopartículas funcionalizadas, la FTIR resulta especialmente útil para:

- Detectar la presencia de grupos orgánicos anclados a superficies inorgánicas.
- Comparar la intensidad o desplazamiento de las bandas asociadas al enlace Si–O–Si, Si–OH o M–O, los cuales indican variaciones en la estructura superficial.
- Confirmar la formación de nuevos enlaces covalentes entre el agente funcionalizante y la superficie del material.

En síntesis, la FTIR es una técnica no destructiva, rápida y altamente informativa, capaz de proporcionar evidencia directa sobre la naturaleza química y estructural de los materiales, siendo fundamental en la validación de procesos de síntesis, modificación superficial o envejecimiento de compuestos.

3.6.2. Dispersión de luz dinámica (DLS)

La Dispersión de Luz Dinámica (*Dynamic Light Scattering*, DLS) es una técnica ampliamente utilizada para determinar el tamaño hidrodinámico y la distribución de tamaños de partículas en suspensión coloidal. Su principio se basa en el análisis de las fluctuaciones de intensidad de la luz dispersada por las partículas cuando son sometidas a un haz láser monocromático, producto de su movimiento browniano en el medio (Jia et al., 2023).

El movimiento aleatorio de las partículas genera variaciones temporales en la intensidad de la luz dispersada, las cuales son registradas por un fotodetector. Mediante el análisis de la función de autocorrelación temporal de estas fluctuaciones, se obtiene el coeficiente de difusión traslacional (D), que se relaciona con el diámetro hidrodinámico (D_H) de la partícula a través de la ecuación de Stokes–Einstein (Jia et al., 2023):

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\mu D_H} \quad (7)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, μ la viscosidad dinámica del medio y D_H el diámetro hidrodinámico de la partícula.

El diámetro hidrodinámico obtenido incluye la partícula sólida y las capas de moléculas adsorbidas o solvatadas, por lo que el valor medido no corresponde estrictamente al tamaño físico del núcleo, sino a su volumen efectivo en el fluido (*Figura 8*) (Jia et al., 2023; Lim et al., 2013). En consecuencia, el DLS resulta especialmente útil para detectar cambios

asociados a la modificación superficial, ya que la incorporación de moléculas funcionales, surfactantes o polímeros altera el espesor hidrodinámico y la movilidad de las partículas en el medio (Jia et al., 2023; Stetefeld et al., 2016).

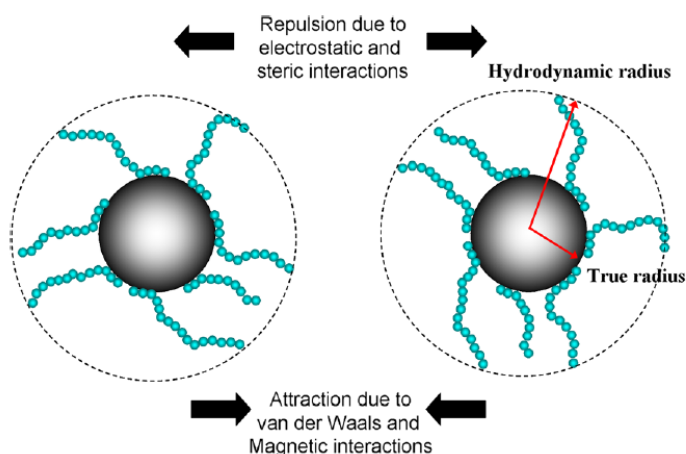


Figura 8. Representación esquemática de dos nanopartículas en suspensión y las principales interacciones que determinan su estabilidad coloidal. El radio hidrodinámico (D_H) incluye tanto el núcleo inorgánico como las capas de solvatación y grupos superficiales, mientras que el radio verdadero corresponde solo al núcleo sólido. La repulsión electrostática y estérica evita la aglomeración, en contraste con las fuerzas atractivas de van der Waals, que pueden favorecerla (Lim et al., 2013).

Los resultados del análisis DLS se expresan generalmente como una distribución de intensidad en función del tamaño de partícula. En este contexto (Stetefeld et al., 2016):

- Un perfil unimodal indica una distribución homogénea, es decir, que la mayoría de las partículas poseen tamaños similares y se encuentran bien dispersas en el medio.
- Un perfil bimodal o multimodal sugiere la presencia de poblaciones de partículas con tamaños distintos, lo que puede deberse a la coexistencia de agregados, subpoblaciones de diferente origen o inestabilidad coloidal.

Asimismo, el ancho de la distribución es un indicador de la polidispersidad del sistema (Lim et al., 2013):

- Una curva angosta refleja una distribución de tamaños estrecha, característica de sistemas monodispersos o con partículas uniformes.
- Una curva más ancha señala una mayor dispersión de tamaños y, por ende, una polidispersidad elevada, lo que puede asociarse a procesos de aglomeración, heterogeneidad en la síntesis o interacciones entre partículas.

Además del tamaño promedio, la técnica permite determinar el índice de polidispersidad (PDI), el cual describe la uniformidad de la distribución de tamaños. Un PDI bajo ($\leq 0,1$)

indica una población homogénea, mientras que valores altos reflejan una mayor heterogeneidad o la presencia de aglomerados (Lim et al., 2013).

En el contexto de nanopartículas funcionalizadas, la DLS proporciona información relevante sobre:

- Cambios en el tamaño hidrodinámico asociados al recubrimiento superficial o a la agregación.
- Estabilidad coloidal en función del medio y la carga superficial.
- Efectividad del proceso de dispersión o sonicación, previo a la caracterización.

La principal ventaja de esta técnica radica en su carácter no destructivo y en la posibilidad de obtener resultados rápidos sobre suspensiones diluidas. No obstante, su precisión puede verse afectada por la presencia de partículas grandes o por distribuciones multimodales, por lo que suele complementarse con otras técnicas, como microscopía electrónica (SEM o TEM) o potencial zeta, para una interpretación más completa del sistema coloidal (Jia et al., 2023; Stetefeld et al., 2016).

3.6.3. Potencial Z

El potencial Zeta (ζ) es una medida electrocinética fundamental que describe el potencial eléctrico existente en la capa límite de deslizamiento entre una superficie cargada y el medio líquido circundante. Representa la diferencia de potencial entre el plano de cizallamiento de la partícula y el seno del líquido, siendo un parámetro clave para evaluar la estabilidad coloidal de sistemas dispersos (Hunter, 1981; Khoshnevisan & Barkhi, 2015).

Cuando una partícula sólida se dispersa en un líquido polar, los grupos químicos de su superficie (como $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ o $-\text{NH}_2$) pueden ionizarse o adsorber iones del medio, generando una doble capa eléctrica compuesta por una capa de iones firmemente adsorbidos (capa de Stern) y una capa difusa de contraiones móviles. El movimiento relativo de la partícula respecto al líquido, bajo la influencia de un campo eléctrico, provoca un desplazamiento de esta capa iónica, fenómeno que origina el potencial Zeta (Hunter, 1981).

El valor de ζ permite inferir la tendencia del sistema a permanecer estable o aglomerarse. En términos generales, potenciales con valores absolutos superiores a ± 30 mV indican una fuerte repulsión electrostática y, por ende, una buena estabilidad coloidal, mientras que valores inferiores a ± 10 mV sugieren una alta probabilidad de agregación (Khoshnevisan & Barkhi, 2015).

En el estudio de nanopartículas funcionalizadas, el potencial Zeta constituye una herramienta esencial para:

- Evaluar cambios en la carga superficial tras procesos de modificación química.
- Correlacionar la adsorción de moléculas orgánicas o agentes silanos con alteraciones en el comportamiento electrocinético.

- Analizar la estabilidad de suspensiones coloidales bajo diferentes condiciones de pH, fuerza iónica y solvente.

Las variaciones en ζ reflejan la incorporación de nuevos grupos funcionales en la superficie, modificando la densidad de carga y el tipo de interacción partícula–medio. Así, esta técnica permite complementar la información obtenida por FTIR y DLS, proporcionando una visión integral del proceso de funcionalización y del comportamiento electrostático de los sistemas con nanopartículas.

4. MATERIALES Y METODOLOGÍA

El establecimiento de protocolos experimentales detallados permite definir los parámetros y condiciones óptimas de trabajo, asegurando la reproducibilidad y confiabilidad de los resultados obtenidos.

4.1. Materiales, reactivos y equipos

- Ácido clorhídrico concentrado (HCl) 37%, Merck.
- Ácido nítrico concentrado (HNO₃) 65%, Merck.
- Agua Milli-Q.
- Etanol absoluto, Multisolvant®, HPLC grade ACS ISO UV-VIS.
- Hidróxido de amonio (NH₄OH) 28%, Sigma Aldrich.
- Tetraetilo ortosilicato (TEOS) 98%, Sigma Aldrich.
- Viales de vidrio (ámbar o transparente).
- Agitador magnético.
- Placa agitadora con control de velocidad y temperatura.
- Centrífuga modelo Boeco SC-8.
- Tubos Falcon 15 mL (punta cónica).
- Micropipetas automáticas de 10 mL y 1 mL con sus respectivas puntas.
- Liofilizador, modelo MFD-1050M.
- Espectrómetro FTIR Nicolet iS20, software OMNIC.
- Litesizer 500, Anton Paar.
- Desecador de vacío, Scienceware® Lab Companion™.
- Nanopartículas de SiO₂.
- (3-aminopropil)triethoxisilano (APTES) 99%, Sigma Aldrich.
- Etanol 96% v/v, ExpertQ®, ACS, Reag. Ph.
- Sonicador Elma.
- Condensador de reflujo con soporte universal.
- Baño de glicerina.
- Centrífuga Universal Serie Z366.
- Tubos Falcon de 50 mL (punta redonda).
- Horno de vacío ADP310C, Yamato.
- (3-cloropropil)triethoxisilano (CPTES) 95 %, Sigma-Aldrich.
- Tolueno para análisis, ExpertQ®, ACS, ISO, Reag. Ph Eu.
- Benzofenona, Sigma Aldrich.
- Sodio en barras, Merck.
- Montaje con atmósfera inerte (N₂).

4.2. Síntesis de nanopartículas de óxido de silicio.

Medidas de seguridad: utilizar delantal blanco, guantes de nitrilo y trabajar bajo campana extractora. Los residuos de ácidos deben desecharse según los protocolos de seguridad del laboratorio.

4.2.1. Procedimiento experimental

Limpieza previa del material

- Preparar 100 mL de agua regia (3:1 v/v) en un frasco Duran Schott. Añadir 75 mL de HCl (37%) y luego, lentamente 25 mL HNO₃ (65%) (nunca al revés).
- Sumergir los viales de vidrios y barras magnéticas en el agua regia durante al menos 5 min, para eliminar residuos metálicos.
- Retirar cuidadosamente y enjuagar 3-4 veces con agua Milli-Q, con mucho cuidado vertiendo el agua lentamente por las paredes de los viales.
- Secar al ambiente.

Síntesis de nanopartículas mediante método sol-gel

El procedimiento se basa en la ruta de Stöber, siguiendo el protocolo proporcionado por la profesora Natalia Hassan en el marco de una colaboración académica, con adaptaciones propias en la cantidad de NH₄OH utilizada como catalizador (Stöber et al., 1968).

Se ensayaron tres condiciones: 550 µL, 650 µL y 776 µL de NH₄OH, con el objetivo de estudiar la influencia del catalizador en el tamaño final de las nanopartículas y su comportamiento en la posterior funcionalización con CPTES.

- Colocar cada vial limpio con su barra magnética sobre la placa agitadora.
- Trabajar tres viales en paralelo, rotulado según el volumen de NH₄OH.
- En cada vial preparar el medio de reacción. Añadir 20 mL de etanol absoluto + 3.6 mL de agua Milli-Q. Cubrir con papel aluminio.
- Incorporar el volumen de NH₄OH correspondiente (550/ 650/ 776 µL) y agitar durante 2-3 min.
- Añadir 2.31 mL TEOS de una sola vez, manteniendo la agitación a 1000 rpm.
- Cerrar los viales con Parafilm (dejando orificios para liberación de gases) y dejar reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente (20-25 °C) y 1000 rpm.
Al finalizar, se observa una suspensión lechosa, indicativa de la formación de nanopartículas.
- Transferir el contenido de cada vial a dos tubos Falcon de 15 mL, distribuyendo el volumen del vial de forma equitativa. Rotular adecuadamente.
- Centrifugar a 6000 rpm por 15 min. Descartar el sobrenadante y disperse nuevamente con etanol absoluto y agua Milli-Q (1:1 v/v) manteniendo el volumen inicial.
- Repetir centrifugación dos veces bajo las mismas condiciones.

- j) Descartar el sobrenadante y sustituir el medio de disolución por agua Milli-Q. Centrifugar nuevamente por 15 min a 6000 rpm.
- k) Cubrir los tubos con papel aluminio y rotular. Congelar por 3-4 días para posterior liofilización.
- l) Una vez retirado caracterizar el polvo blanco obtenido mediante FTIR, DLS y Potencial Z.
- m) Almacenar las nanopartículas en un desecador bajo atmósfera de vacío para evitar la rehidratación superficial previa a la funcionalización.

4.3. Funcionalización de nanopartículas con APTES

4.3.1. Procedimiento experimental

- a) Dispersar 100 mg de SiO₂ en una solución de 20 mL en razón 95:5 v/v de etanol 96%/Agua Milli-Q, esto quiere decir, 19 mL de etanol y 1 mL de agua Milli-Q.
- b) Agitar 20 s y sonicar 10 min para obtener una dispersión homogénea.
- c) Añadir 780 µL de APTES (relación 2:1 molar APTES/SiO₂).
- d) Agitar 20 s y sonicar 10 min adicionales.
- e) Colocar el balón de fondo redondo con la solución en un baño de glicerina a 70°C con agitación constante durante 2 horas bajo reflujo (*Figura 9*).
- f) Finalizado el tiempo de reacción, apagar el reflujo y dejar enfriar a temperatura ambiente.
- g) Transferir el contenido a un tubo Falcon de 50 mL y centrifugar a 10000 rpm por 15 min.
- h) Eliminar el sobrenadante con una pipeta plástica y añadir 20 mL de etanol limpio.
- i) Agitar 20 s y centrifugar nuevamente bajo las mismas condiciones.
- j) Repetir los pasos h) e i) cuatro veces.
- k) Secar durante 12 horas a 70°C bajo vacío.
- l) Almacenar las nanopartículas funcionalizadas obtenido en un desecador bajo atmósfera de vacío.
- m) Analizar las muestras mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para confirmar la presencia de los grupos funcionales -NH₂ del APTES en la superficie de las nanopartículas.
- n) Medir el potencial zeta y diámetro hidrodinámico mediante dispersión de luz dinámica (DLS) para evaluar la estabilidad coloidal y los cambios de carga superficial tras la funcionalización.



Figura 9. Montaje experimental utilizado para la funcionalización de nanopartículas de SiO_2 con APTES. El sistema consiste en un balón de fondo redondo con refrigerante de reflujo y agitación magnética, operado a una temperatura controlada de 70°C .

4.4. Funcionalización de nanopartículas con CPTES

4.4.1. Procedimiento experimental

Destilación de tolueno

Para la funcionalización con CPTES es necesario utilizar tolueno en su forma anhidra. Para esto, el solvente fue purificado por destilación con sodio metálico y benzofenona, con el objetivo de eliminar trazas de humedad.

Con este propósito, se realizó una destilación con sodio metálico y benzofenona, método clásico para la eliminación de humedad y oxígeno disuelto en solventes orgánicos. En un matraz de fondo redondo de boca ancha se añadieron 300 mL de tolueno comercial (grado analítico) junto con láminas de sodio metálico (aproximadamente 1 g) y benzofenona (≈ 1 g), además de una barra magnética para agitación. El matraz se instaló sobre una manta calefactora, acoplado a un sistema de destilación con trampa de gases para recuperar el tolueno purificado. La mezcla se mantuvo bajo agitación y calentamiento hasta alcanzar reflujo suave, observándose el cambio progresivo de color desde incoloro hasta un tono azul intenso, indicativo de la formación del radical benzofenona-sodio y, por ende, de la eliminación completa del agua residual. Una vez obtenido el color azul característico, la mezcla se dejó enfriar y se procedió a la destilación del tolueno anhidro, el cual se recolectó en un recipiente seco y herméticamente cerrado. El solvente se conservó protegido de la humedad hasta su utilización en la etapa de funcionalización.

Precaución: El sodio debe mantenerse bajo aceite mineral y evitar en todo momento el contacto con el agua. Los residuos deben destruirse mediante adición controlada con etanol seco una vez finalizado su uso.

Funcionalización de nanopartículas de SiO₂ con CPTES

- a) En un balón de fondo redondo seco, dispersar 100 mg de nanopartículas de SiO₂ en 20 mL de tolueno anhidro.
- b) Añadir 0.75 mL de CPTES y sonicar durante 10 min para obtener una dispersión homogénea.
- c) Conectar el balón a un condensador de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. Mantener la reacción durante 2 horas a 80°C con agitación constante.
- d) Finalizado el tiempo de reacción, apagar el reflujo y dejar enfriar a temperatura ambiente.
- e) Transferir el contenido a un tubo Falcon de 50 mL y centrifugar a 10000 rpm por 15 min.
- f) Eliminar el sobrenadante y volver a centrifugar con 20 mL de tolueno anhidro a las mismas condiciones. (repetir 2 veces)
- g) Eliminar sobrenadante y volver a centrifugar, pero esta vez con 20 mL de etanol absoluto a 10000 rpm por 15 min (repetir 2 veces).
- h) Secar durante 12 horas a 70°C bajo vacío.
- i) Almacenar las nanopartículas funcionalizadas obtenido en un desecador bajo atmósfera de vacío.
- j) Analizar las muestras mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para confirmar la presencia de los grupos funcionales -CH₂-Cl del CPTES en la superficie de las nanopartículas.
- k) Medir el potencial zeta y diámetro hidrodinámico mediante dispersión de luz dinámica (DLS) para evaluar la estabilidad coloidal y los cambios de carga superficial tras la funcionalización.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Efecto de la concentración de NH_4OH en la síntesis de NP's de SiO_2

El hidróxido de amonio (NH_4OH) actúa como catalizador básico en el método de Stöber, controlando simultáneamente las etapas de hidrólisis y condensación del TEOS, precursor del dióxido de silicio. Su concentración influye directamente en la nucleación y crecimiento de las nanopartículas, determinando tanto el tamaño final como la distribución de estas (Bogush et al., 1988). En este estudio, se evaluó el efecto de tres volúmenes de NH_4OH (550, 650 y 776 μL) sobre las propiedades estructurales, morfológicas y superficiales de las nanopartículas sintetizadas.

Se emplearon tres técnicas de caracterización FTIR, DLS y Potencial Z con el fin de analizar la composición química, el tamaño hidrodinámico y la estabilidad coloidal de las suspensiones obtenidas. La caracterización de las nanopartículas sintetizadas mediante el método de Stöber permitió evaluar la efectividad del proceso de síntesis y confirmar la formación de óxido de silicio amorfo con propiedades adecuadas para su posterior funcionalización.

5.1.1. FTIR

Los espectros FTIR obtenidos para las muestras sintetizadas con diferentes concentraciones de NH_4OH (*Figuras 10, 11 y 12*) presentan las bandas características del dióxido de silicio amorfo. La señal más intensa, observada en torno a 1080 cm^{-1} , corresponde al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si , mientras que la banda alrededor de 800 cm^{-1} se asocia al estiramiento simétrico de dicho enlace. Además, se identifica una banda en $\sim 950\text{ cm}^{-1}$, atribuida al estiramiento del grupo Si-OH , que evidencia la presencia de grupos silanol superficiales activos. Finalmente, las bandas anchas en $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones O-H y $\delta(\text{H-O-H})$ del agua adsorbida, respectivamente (Lu & Yan, 2004; Rubio et al., 1998; Tejedor-Tejedor et al., 1998).

En algunas muestras se observa una señal en la región próxima a 3000 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de estiramiento C-H de grupos etoxi ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) provenientes del precursor TEOS. Algunos autores reportaron estas mismas bandas ($\sim 2980\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$) durante la hidrólisis de TEOS, asociándolas a enlaces $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ parcialmente hidrolizados, cuya intensidad disminuye conforme se forman los grupos Si-OH y Si-O-Si característicos de la sílice amorfa, por tanto, la presencia de estos peaks puede indicar que el TEOS no se haya hidrolizado completamente o bien por la presencia de etanol residual tras la síntesis (Rubio et al., 1998).

La comparación entre las tres condiciones de catalizador muestra que la intensidad relativa de la banda Si-OH no presenta diferencias significativas, lo que sugiere que la formación de grupos superficiales silanol es independiente de la cantidad de catalizador utilizada, manteniendo la naturaleza amorfa del material. Este comportamiento tiene semejanzas con lo reportado por la literatura, quienes señalan que variaciones en la concentración de este

catalizador afecta principalmente el tamaño de partícula, sin evidenciar cambios estructurales significativos en la red de sílice (Singh et al., 2014).

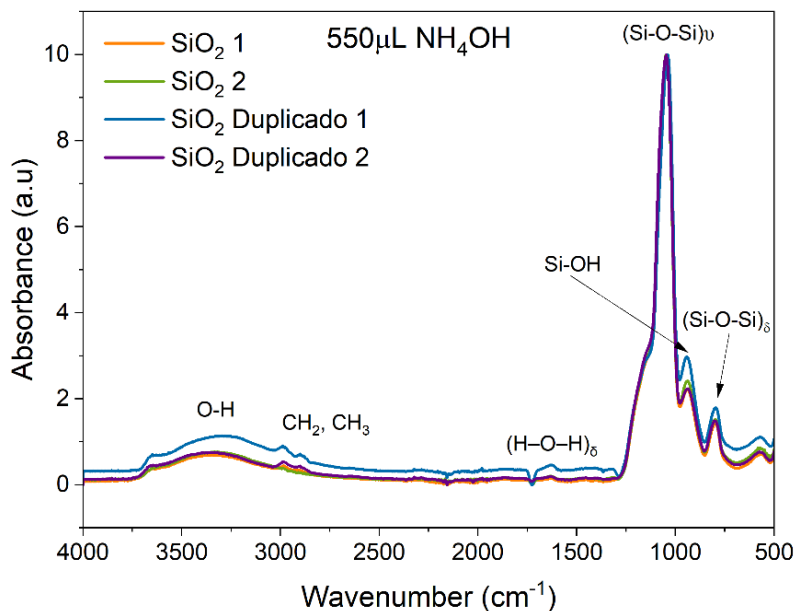


Figura 10. FTIR de nanopartículas de SiO₂ sintetizadas con 550 μ L de NH₄OH como catalizador. Las curvas naranja y verde corresponden a la misma muestra, separada en dos tubos Falcon de 15 mL durante el proceso de lavado (SiO₂ 1 y SiO₂ 2). Las curvas azul y violeta representan el duplicado experimental de la síntesis, igualmente dividido en dos submuestras (Duplicado 1 y Duplicado 2). Se observan las bandas características de Si-O-Si y Si-OH propias de la sílice amorfa.

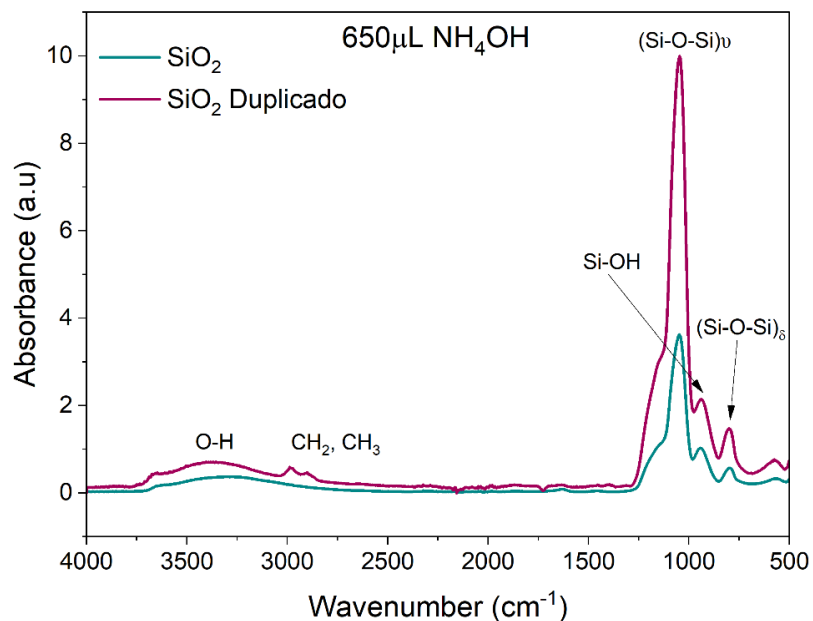


Figura 11. FTIR de nanopartículas de SiO_2 sintetizadas con 650 μL de NH_4OH como catalizador. La curva verde azulado corresponde a la muestra original de SiO_2 , mientras que la curva magenta representa el duplicado experimental obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis. En ambos espectros se identifican las bandas características de Si–O–Si y Si–OH propias de la sílice amorfa.

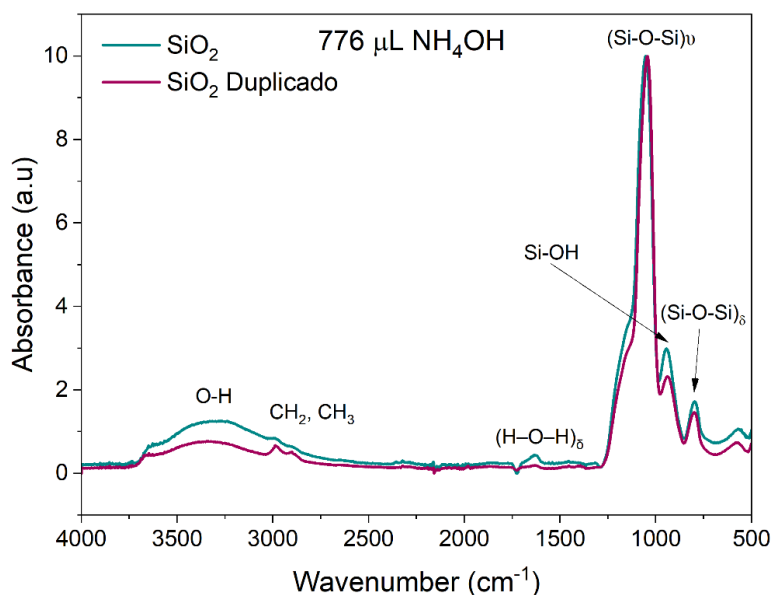


Figura 12. FTIR de nanopartículas de SiO_2 sintetizadas con 776 μL de NH_4OH como catalizador. La curva verde azulado corresponde a la muestra original de SiO_2 y la curva magenta al duplicado experimental obtenido bajo las mismas condiciones de síntesis. La coincidencia entre las curvas confirma la reproducibilidad del procedimiento de síntesis y la obtención de sílice amorfa con grupos silanol superficiales, típicos de nanopartículas de SiO_2 preparadas por el método de Stöber.

5.1.2. DLS

El análisis de dispersión de luz dinámica (DLS) permitió determinar la distribución de tamaños y el diámetro promedio de partícula (D_p), observándose una clara dependencia del tamaño con la concentración de catalizador (*Figura 13*). Los resultados evidencian una dependencia del tamaño de partícula con el volumen de NH_4OH empleado, observándose ligeras variaciones entre las muestras sintetizadas en diferentes fechas.

En la *Figura 13.A*, las partículas sintetizadas con 550 μL , 650 μL y 776 μL de NH_4OH presentaron diámetros promedio de partícula de 0.44 μm , 0.52 μm y 0.88 μm , respectivamente. Además, las distribuciones de tamaño obtenidas por DLS para las tres condiciones presentan perfiles unimodales, es decir, una sola población dominante de partículas sin picos secundarios evidentes, describiendo a la mayoría de las nanopartículas dispersas.

En cuanto al índice de polidispersidad (PDI), se obtuvieron valores de 0.279, 0.286 y 0.229 para concentraciones de 550 μL , 650 μL y 776 μL para NH_4OH respectivamente. Bajo este criterio, las tres muestras exhiben polidispersidad moderada, donde la condición de 776 μL (PDI $\approx$ 0,229) es la más estrecha de las tres, seguida de 550 μL y 650 μL , que son muy similares entre sí ($\approx$ 0,28). Esto es coherente con las curvas: la anchura se relaciona con el PDI, curvas más angostas reflejan una distribución de tamaños más concentrada (menor PDI), mientras que curvas más anchas implican mayor dispersión (mayor PDI), incluso si el perfil sigue siendo unimodal.

Por otro lado, en la *Figura 13.B*, se evidenciaron ligeras variaciones en los diámetros promedios, alcanzando 0.53 μm (53.16%), 0.49 μm y 0.89 μm para concentraciones de 550 μL , 650 μL y 776 μL de NH_4OH , respectivamente. Junto con la aparición de una segunda población en la muestra de 550 μL , con un tamaño promedio de 3.37 μm (46.84%), lo que sugiere una mayor inestabilidad coloidal en ciertos casos, con presencia de agregados. Esta heterogeneidad se reflejó en un PDI elevado (0,420), en contraste con las condiciones de 650 y 776 μL , que presentaron perfiles unimodales PDI moderados (0,282 y 0,301, respectivamente).

En conclusión, curvas más angostas (menor PDI) representan distribuciones de tamaño más concentradas y mejor control morfológico, curvas más anchas (mayor PDI) evidencian dispersión de tamaños o presencia de subpoblaciones. Por tanto, si el objetivo es maximizar la uniformidad, las condiciones de 650-776 μL son preferibles.

En general, una mayor concentración de NH_4OH incrementa la velocidad de hidrólisis y condensación del TEOS, promoviendo una nucleación más rápida y favoreciendo el crecimiento de los núcleos ya formados, obteniendo partículas de mayor tamaño promedio, en concordancia con la teoría del crecimiento controlado de Stöber y estudios posteriores (Bogush et al., 1988; Jal et al., 2004; Stöber et al., 1968). Así, la correlación esperada entre

concentración de catalizador y tamaño de partícula se cumple y las condiciones de 650–776 μL conducen a un punto de equilibrio entre nucleación, crecimiento y estabilidad coloidal.

Además, la medición nos entrega información del diámetro hidrodinámico, para la síntesis realizada el 10 de septiembre, las muestras sintetizadas con 550 μL , 650 μL y 776 μL de NH_4OH presentaron tamaños hidrodinámicos de 0.98 μm , 1.02 μm y 1.46 μm , respectivamente. Estos resultados son coherentes con las distribuciones de la *Figura 12.A*, donde se observa un incremento del diámetro hidrodinámico hacia 776 μL , lo que indica que, el sistema transita a un régimen de crecimiento más pronunciado, formando esferas mayores pero dentro de una única población.

Para el 11 de septiembre, las nanopartículas sintetizadas con 550 μL , 650 μL y 776 μL de NH_4OH presentaron tamaños hidrodinámicos de 3.75 μm , 0.93 μm y 0.94 μm , respectivamente. Estos valores reflejan una dependencia del D_H con el volumen del catalizador, donde la muestra de 650 μL exhibe el menor tamaño y una distribución más uniforme, mientras que la muestra de 550 μL presenta un aumento significativo en el tamaño hidrodinámico, atribuible a procesos de aglomeración detectados también en el perfil DLS (perfil secundario en torno a 3.37 μm).

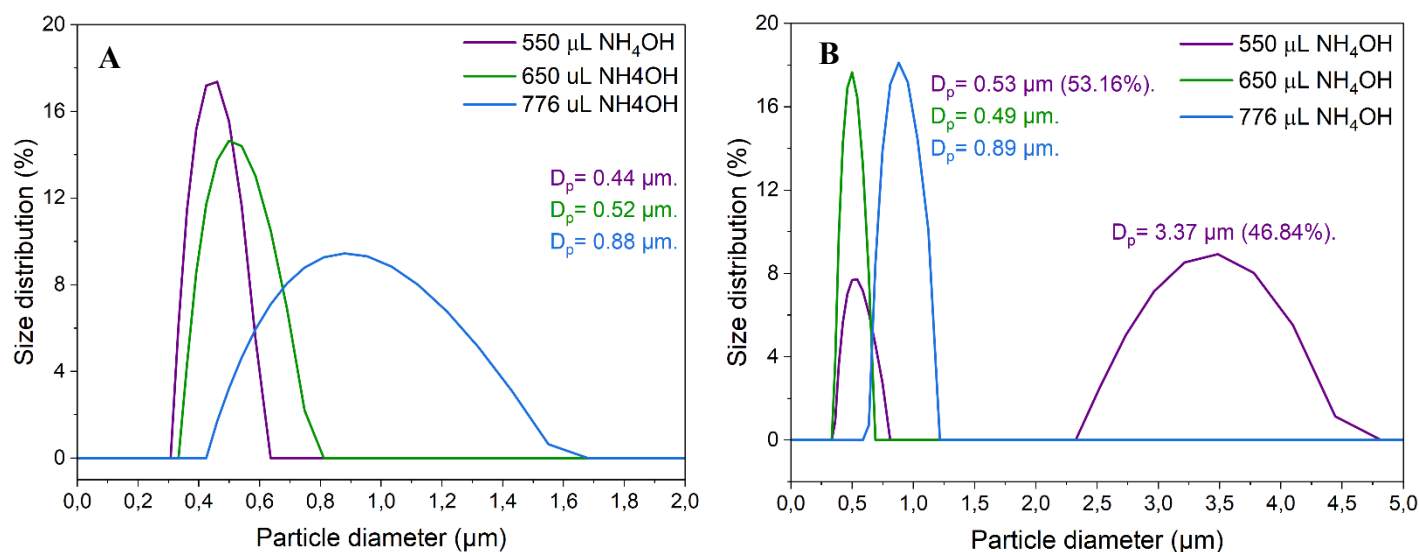


Figura 13. Distribución de tamaño de partícula para las nanopartículas de SiO_2 funcionalizadas en dos fechas distintas: (A) 10 de septiembre y (B) 11 de septiembre. En ambos casos, las muestras fueron sintetizadas variando el volumen del catalizador NH_4OH , correspondiendo los colores morado, verde y azul a 550 μL , 650 μL y 776 μL de NH_4OH , respectivamente.

Estas observaciones confirman que las condiciones de síntesis y el control del catalizador son determinantes para obtener nanopartículas con distribuciones de tamaños estrechas y homogéneas, aunque pequeñas variaciones experimentales pueden influir en la uniformidad y estabilidad del sistema. Por último, el comportamiento observado sugiere que condiciones

experimentales ligeramente distintas entre ambas fechas pueden afectar la dispersión de las nanopartículas, particularmente en concentraciones de catalizador intermedias o bajas, donde la estabilización superficial depende en mayor medida del balance entre la carga superficial y las interacciones solvatadas. A pesar de estas variaciones, las muestras de 650 μL y 776 μL conservan una distribución relativamente homogénea y valores de D_H compatibles con nanopartículas de sílice dispersas, coherentes con lo reportado en sistemas de Stöber modificados (Jal et al., 2004; Rahman et al., 2009).

5.1.3. Potencial Z

Los valores de potencial Z determinados para las diferentes concentraciones de NH_4OH se muestran en la *Figura 14*. Las nanopartículas sintetizadas con 550, 650 y 776 μL presentaron valores promedios de -11.80 , -12.00 y -41.80 mV, respectivamente.

Estos resultados confirman que la superficie de las nanopartículas de sílice posee carga negativa, producto de la desprotonación de grupos $\text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O}^-$, característica de sistemas básicos y coherente con la literatura (Rahman et al., 2009; Singh et al., 2014).

Para 550 y 650 μL de NH_4OH se obtuvieron valores similares, en un rango de -9.87 mV a -14.13 mV, indicando superficies comparables y una estabilidad coloidal moderada. El valor más negativo (-49.44 mV) correspondiente a la muestra sintetizada con 776 μL de NH_4OH sugiere una mayor densidad de grupos silanol desprotonados, lo cual incrementa la repulsión electrostática y, en consecuencia, la estabilidad coloidal del sistema. (Llinás & Sánchez, 2014).

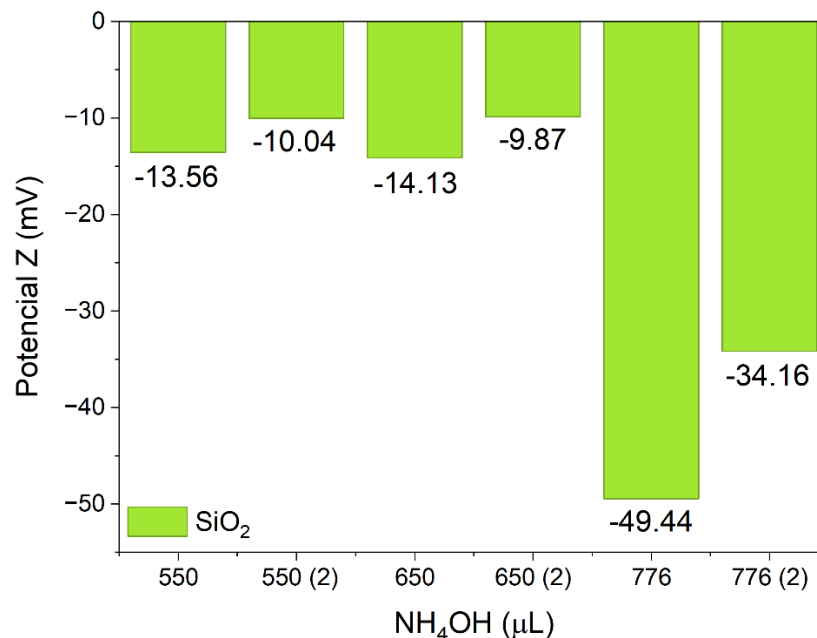


Figura 14. Potencial Z de nanopartículas de SiO₂ sintetizadas variando la cantidad de catalizador (NH₄OH). En el eje X se muestra el volumen de catalizador utilizado durante la síntesis, donde la notación (2) corresponde a los duplicados experimentales de cada concentración. Se observa que todas las muestras presentan valores negativos de potencial Z, característicos de superficies silanoles (Si–OH) desprotonadas, con una tendencia a valores más negativos para las suspensiones preparadas con mayores volúmenes de NH₄OH, indicando una mayor estabilidad coloidal y densidad de carga superficial.

5.1.4. Análisis comparativo

El análisis conjunto de las tres técnicas de caracterización, FTIR, DLS y Potencial Z, permitió establecer la relación entre la composición química, el tamaño hidrodinámico y la estabilidad coloidal de las nanopartículas de dióxido de silicio sintetizadas bajo diferentes concentraciones de catalizador. En general, los resultados evidencian que la variación del volumen de NH₄OH influye principalmente en el tamaño y la dispersión de las partículas, mientras que las propiedades químicas y la estructura amorfa del material permanecen inalteradas.

En primer lugar, los espectros FTIR confirmaron la formación de sílice amorfa en todas las condiciones evaluadas, mostrando las bandas características del enlace Si–O–Si en torno a 1080 cm⁻¹ (estiramiento asimétrico) y 800 cm⁻¹ (estiramiento simétrico), junto con la presencia de grupos Si–OH superficiales (~950 cm⁻¹). La similitud espectral entre las tres muestras indica que la variación en la concentración de NH₄OH no modifica la estructura fundamental de la red de sílice, sino que afecta principalmente los aspectos morfológicos y coloidales.

Por otro lado, los análisis DLS mostraron una clara dependencia entre el volumen de NH_4OH y la distribución de tamaño de las nanopartículas. En ambas series de mediciones, las condiciones de 650 μL y 776 μL generaron distribuciones unimodales y anchuras moderadas, con índices de polidispersidad (PDI) en el rango de 0.23-0.30, lo que corresponde a una polidispersidad intermedia y una distribución de tamaños relativamente homogénea. En contraste, la muestra sintetizada con 550 μL presentó una distribución bimodal, evidenciando una segunda población de agregados en torno a 3-4 μm , acompañada de un PDI elevado (≈ 0.42). Este comportamiento sugiere una menor estabilidad coloidal y una tendencia a la aglomeración, probablemente causada por un número limitado de núcleos iniciales y una posterior coalescencia de partículas. En consecuencia, se concluye que concentraciones intermedias o altas de NH_4OH promueven un equilibrio más favorable entre nucleación y crecimiento, generando partículas más uniformes y estables.

Finalmente, los resultados de Potencial Z evidenciaron una marcada relación entre la concentración de NH_4OH y la carga superficial de las nanopartículas. Las muestras sintetizadas con 550 μL y 650 μL exhibieron valores próximos a -12 mV, indicando una estabilidad coloidal moderada, mientras que la muestra correspondiente a 776 μL presentó un valor promedio significativamente más negativo (-41,8 mV), reflejando una mayor desprotonación de los grupos Si-OH y, por ende, una repulsión electrostática más intensa entre partículas. Esta mayor carga superficial negativa favorece la dispersión coloidal y concuerda con la menor polidispersidad observada en DLS para dicha condición. Así, el potencial Z respalda el comportamiento observado en la distribución de tamaños, estableciendo una correlación directa entre mayor carga negativa y mejor estabilidad coloidal.

La condición de 776 μL de NH_4OH se identifica como la más favorable, al combinar una distribución unimodal más estrecha, tamaño hidrodinámico controlado y mayor estabilidad electrostática, condiciones deseables para etapas posteriores de funcionalización superficial y crecimiento de estructuras SURMOF.

En síntesis, los resultados FTIR, DLS y de potencial Z confirman la formación exitosa de nanopartículas de sílice amorfa, cuya morfología y estabilidad pueden ajustarse mediante la variación del volumen de NH_4OH , permitiendo definir condiciones óptimas para su posterior funcionalización con agentes silanos (APTES, CPTES).

5.2. Funcionalización de nanopartículas de SiO_2 con APTES

La funcionalización de nanopartículas de SiO_2 sintetizadas con 776 μL de NH_4OH se realizó mediante el método de silanización en medio etanólico (95:5 EtOH/ H_2O) a 70 °C por 2 h, siguiendo el procedimiento basado en el artículo científico titulado “*Surface functionalization of Silica nanoparticles to enhance aging resistance of asphalt binder*” (Karnati et al., 2019). El objetivo fue obtener una monocapa autoensamblada (SAM) de APTES sobre la superficie de sílice para introducir grupos amino ($-\text{NH}_2$) disponibles para

futuras reacciones de acoplamiento. A continuación, se discuten los resultados de caracterización obtenidos mediante FTIR, potencial Z y DLS.

5.2.1. FTIR

En la muestra de SiO_2 sin modificar (*Figura 15.A*) se identifican las bandas típicas del silicio: una señal intensa a $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si , y otra en $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, asociada al estiramiento simétrico Si-O-Si . Además, se observa una contribución en $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$, atribuida al estiramiento Si-OH de grupos silanol superficiales, característicos de la sílice amorfa obtenida por el método sol-gel (Rubio et al., 1998). Tras la funcionalización de las nanopartículas con APTES (*Figura 15.B*), aparecen nuevas señales en $2930\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las vibraciones de estiramiento C-H de las cadenas propilo del silano, y una banda en $\sim 1560\text{--}1654 \text{ cm}^{-1}$, asociada a la flexión $\delta(\text{N-H})$ de los grupos amina protonados ($-\text{NH}_3^+$). Estas características confirman la presencia del APTES sobre la superficie de sílice y la formación de enlaces covalentes Si-O-SiR , en concordancia con lo reportado en la literatura (Karnati et al., 2019; Yu et al., 2018).

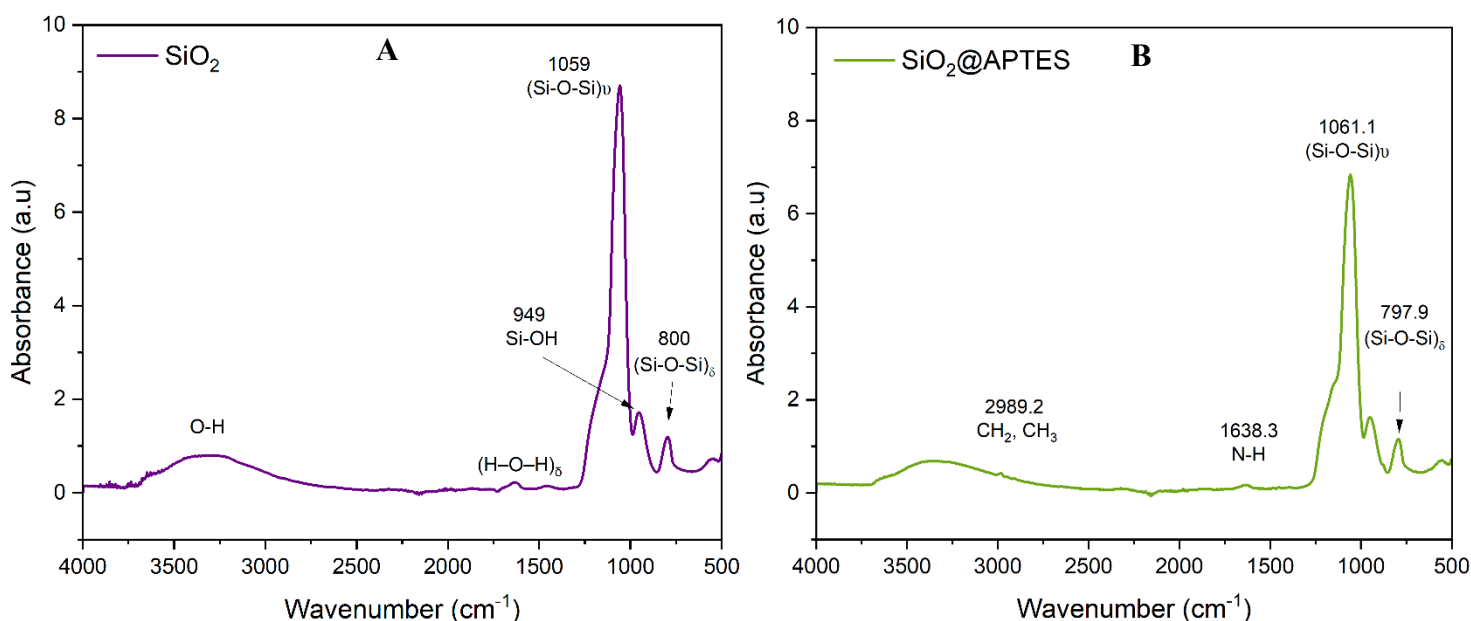


Figura 15. FTIR de nanopartículas de SiO_2 antes (A) y después (B) de la funcionalización con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). En el espectro A se observan las bandas características de Si-O-Si y Si-OH propias de la sílice amorfa y en el espectro B se evidencian nuevas bandas de vibraciones de estiramiento de CH_2 y CH_3 y N-H , confirmando la presencia del agente silano APTES en la superficie.

5.2.2. Potencial Z

Las nanopartículas de SiO₂ sin modificar presentaron un valor promedio de -40 mV, característico de superficies ricas en grupos silanol desprotonados (Si-O⁻), responsables de la alta estabilidad coloidal en medios polares (Franky & Solórzano, 2013; Karnati et al., 2019).

Tras la funcionalización con APTES, el valor del potencial zeta se desplazó hacia valores positivos, confirmando la introducción de grupos $-NH_2$ y su protonación parcial a $-NH_3^+$ bajo las condiciones del medio, resultados presentados en la *Figura 16*, evidenciando una cobertura efectiva de la superficie y una buena estabilización electrostática (Karnati et al., 2019).

El viraje en la carga superficial de negativa a positiva concuerda con lo reportado por la literatura, quienes observaron un cambio de -41.44 mV a $+39.63$ mV tras funcionalizar nanopartículas de SiO₂ con APTES y donde se describe un incremento asociado a la protonación de grupos amina superficiales (Feifel & Lisdat, 2011; Karnati et al., 2019). Además dichos valores presentan valores mayores a 30 mV en valor absoluto lo que confirma que la nanopartículas mantienen una dispersión estable, ya que dichos valores se asocian a sistemas coloidales electrostáticamente estables (Franky & Solórzano, 2013; Llinás & Sánchez, 2014).

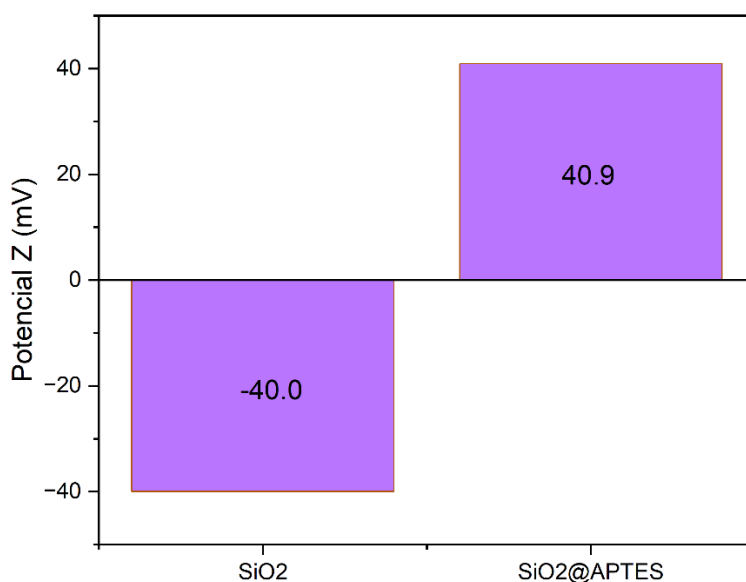


Figura 16. Potencial Z de nanopartículas de SiO₂ antes y después de la funcionalización con APTES. La muestra de SiO₂ sin modificar presenta un valor de -40.0 mV, atribuible a la presencia de grupos silanol (Si-OH) desprotonados en la superficie, responsables de la carga negativa característica de la sílice. Tras la funcionalización con APTES, el potencial Z cambia a $+40.9$ mV, evidenciando la incorporación de grupos amina ($-NH_2$) en la superficie.

5.2.3. DLS

El DLS evidencia un aumento del diámetro hidrodinámico (D_H) de 37.98 μm hasta 47.83 μm tras la funcionalización con APTES respecto al SiO_2 sin modificar, coherente con la formación de una capa orgánica y el incremento del espesor hidrodinámico de las partículas (Punz et al., 2022). En la *Figura 17* se observa una curva más ancha antes de la funcionalización, con una polidispersidad de 57.17 %, lo que indica una distribución unimodal con leve heterogeneidad en el tamaño de las partículas. Posterior a la funcionalización, la curva presenta un perfil unimodal más estrecho con una polidispersidad reducida a 51.58 %, lo que sugiere una cobertura más homogénea del silano en la superficie. Esta mejora en la uniformidad implica una mayor estabilidad coloidal y una menor tendencia a la aglomeración, en concordancia con la reducción del diámetro promedio de partícula (D_p) desde 0.74 μm a 0.44 μm después de la funcionalización con APTES, lo cual concuerda por lo esperado por la literatura (Franky & Solórzano, 2013; Llinás & Sánchez, 2014).

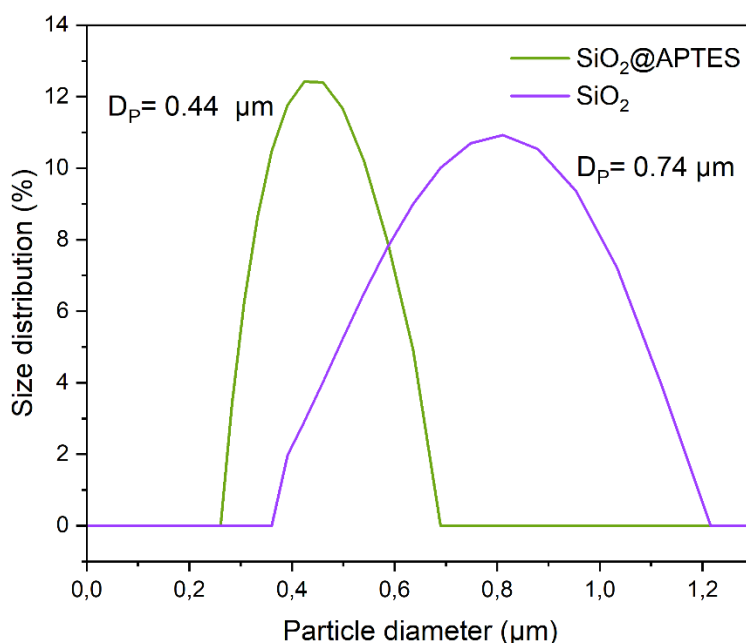


Figura 17. Diámetro promedio de partícula (D_p) y distribución de tamaños de nanopartículas de SiO_2 antes y después de funcionalizar con APTES. La muestra de SiO_2 sin funcionalizar (curva morada) presenta un diámetro promedio (D_p) de 0.74 μm , mientras que la muestra $\text{SiO}_2@\text{APTES}$ (curva verde) muestra un D_p de 0.44 μm , indicando una disminución del tamaño aparente tras la funcionalización.

Los resultados obtenidos mediante FTIR, DLS y potencial Z confirman de forma consistente la quimisorción efectiva del APTES sobre la superficie de las nanopartículas de sílice. Las señales orgánicas observadas en los espectros FTIR (bandas C–H y N–H), junto con el desplazamiento del potencial zeta desde valores negativos a positivos y el incremento controlado del diámetro hidrodinámico, constituyen evidencias complementarias de la formación de una monocapa autoensamblada (SAM) estable. Dichos cambios estructurales

y fisicoquímicos demuestran que las moléculas de APTES no solo se adsorben físicamente, sino que reaccionan químicamente con los grupos silanol (Si-OH) de la superficie, generando enlaces covalentes Si-O-Si-R , característicos de la silanización. Este comportamiento es coherente con lo reportado en la literatura para sistemas de sílice funcionalizados con APTES, donde la combinación de técnicas espectroscópicas y coloidales permite confirmar la formación de superficies amina-funcionalizadas, estables y reproducibles.

5.3. Funcionalización de nanopartículas de SiO_2 con CPTES

Inicialmente, la funcionalización con CPTES se abordó replicando el protocolo empleado para APTES en medio $\text{EtOH/H}_2\text{O}$ (95:5) a 70°C , debido a que ambos son silanos pero que terminan en grupos funcionales distintos. Sin embargo, no se obtuvieron evidencias concluyentes de anclaje, por lo que se probó un aumento de temperatura a 80°C y la verificación de condiciones neutras del medio etanólico. Dado que los resultados siguieron siendo no concluyentes, se procedió a cambiar a condiciones anhidras con tolueno seco como solvente, atmósfera de N_2 para minimizar la humedad durante la hidrólisis/condensación del silano, lavados orgánicos con tolueno y posteriormente con etanol, para finalmente realizar el secado en el horno de vacío por toda la noche a 70°C . Este ajuste responde a la alta sensibilidad de los clorosilanos a la humedad, para evitar reacciones no deseadas como hidrólisis prematura del silano y favorecer su anclaje covalente a los grupos silanol superficiales (Pujari et al., 2014). En consecuencia, el protocolo final para la funcionalización de las nanopartículas de sílice con (3-cloropropil)trietoxisilano (CPTES) se realizó bajo atmósfera de nitrógeno y en medio de tolueno anhidro, con un tratamiento térmico de secado a 70°C , en concordancia con reportes similares realizados con CPTES en dichas condiciones (El-Khalafy et al., 2025; J. Q. Wang et al., 2008).

5.3.1. FTIR

En la *Figura 18.A* se muestra el espectro correspondiente a las nanopartículas de SiO_2 preparadas con $776\ \mu\text{L}$ de NH_4OH previo a la funcionalización, donde en la sección 5.1.1. se encuentra un análisis más detallado sobre las señales identificadas.

En el espectro FTIR presentado en la *Figura 18.B*, se identifican las bandas típicas del silicio con una señal intensa en torno a $\sim 1050\ \text{cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si , y otra en $\sim 800\ \text{cm}^{-1}$, asociada al estiramiento simétrico del mismo enlace. Asimismo, se observa una contribución en $\sim 940\ \text{cm}^{-1}$, atribuida al estiramiento Si-OH de grupos silanol superficiales, característicos de la sílice amorfa obtenida por el método sol-gel (Rubio et al., 1998). Tras la funcionalización, se evidencian señales más definidas en la región de $2990\text{--}2850\ \text{cm}^{-1}$, atribuibles a las vibraciones de estiramiento C-H de los grupos propilo introducidos por el agente silano, lo que constituye la principal evidencia espectroscópica de la quimisorción del CPTES sobre la superficie (Adam et al., 2009; Nia et al., 2021).

Sin embargo, no se observa una señal definida en la región $580\text{--}600\ \text{cm}^{-1}$ donde típicamente podría aparecer el modo de estiramiento del enlace Si-Cl , debido a la superposición con las

bandas intensas del silicio y la rápida hidroxilación o sustitución del cloro por grupos Si-OH en presencia de trazas de humedad (Paul et al., 2019; J. Q. Wang et al., 2008).

Las réplicas analizadas presentan variaciones en la intensidad relativa de las señales C-H, lo que podría asociarse a una cobertura superficial variable, ya que los sistemas basados en clorosilanos son susceptibles a procesos de auto condensación o formación de polisiloxanos no anclados producto de la reactividad del enlace Si-Cl (González-Calderón et al., 2021; Marín-Pareja et al., 2015). Este comportamiento coincide con la literatura, donde se evidencian diferencias de eficiencia en la incorporación del CPTES que se atribuyen a la sensibilidad del clorosilano frente a trazas de humedad (Adam et al., 2009; El-Khalafy et al., 2025).

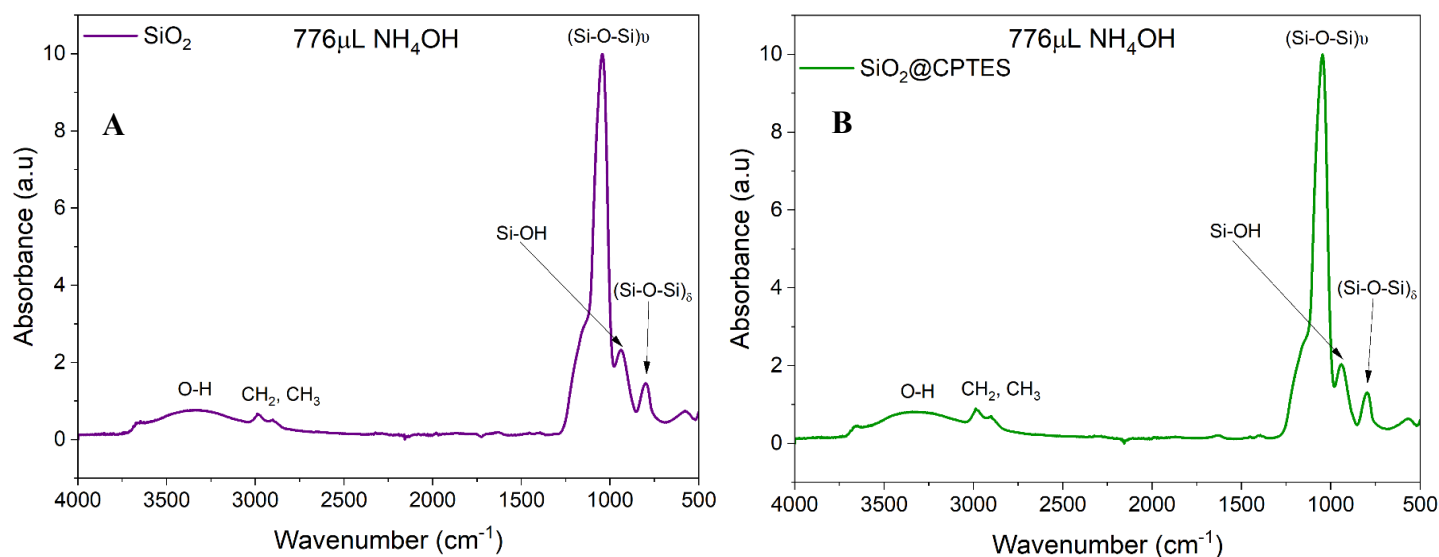


Figura 18. FTIR de nanopartículas de SiO₂ sin funcionalizar (A) y funcionalizadas con CPTES (B), sintetizadas con 776 μL de NH₄OH. La aparición de bandas C-H (~2900 cm⁻¹) y la conservación de las señales Si-O-Si confirman la formación de enlaces Si-O-SiR y la funcionalización superficial con CPTES.

5.3.2. DLS

En la *Figura 19.A*, antes de funcionalizar, la suspensión presentó un PDI de 0.229 y D_H de 1.46 μm con perfil unimodal. Tras la funcionalización con CPTES, el PDI aumentó levemente a 0.254 y el D_H disminuyó a 0.80 μm, mientras que el tamaño de partícula se desplazó de 0.88 μm a 0.59 μm. Esta reducción del tamaño hidrodinámico, pese a la adición de una capa orgánica, es coherente con la disminución de agregados débiles durante el lavado/sonicación y con una mejor estabilización superficial que disminuyó la presencia de agregados grandes, haciendo que la curva se vuelva más simétrica, más angosta y centrada.

Por otro lado, en la *Figura 19.B*, previo a la funcionalización, se registró un PDI de 0.301 y D_H de 0.94 μm. Después de la reacción con CPTES, el PDI disminuye a 0.264 (curva más angosta) y el D_H aumenta a 1.13 μm, con una disminución del tamaño de partícula de 0.89

μm a $0.74 \mu\text{m}$. El incremento del D_H , junto con un PDI menor, sugiere un engrosamiento hidrodinámico por la capa orgánica y/o mayor solvatación de la interfase, sin evidencia de agregación (al contrario, la distribución se hace más estrecha).

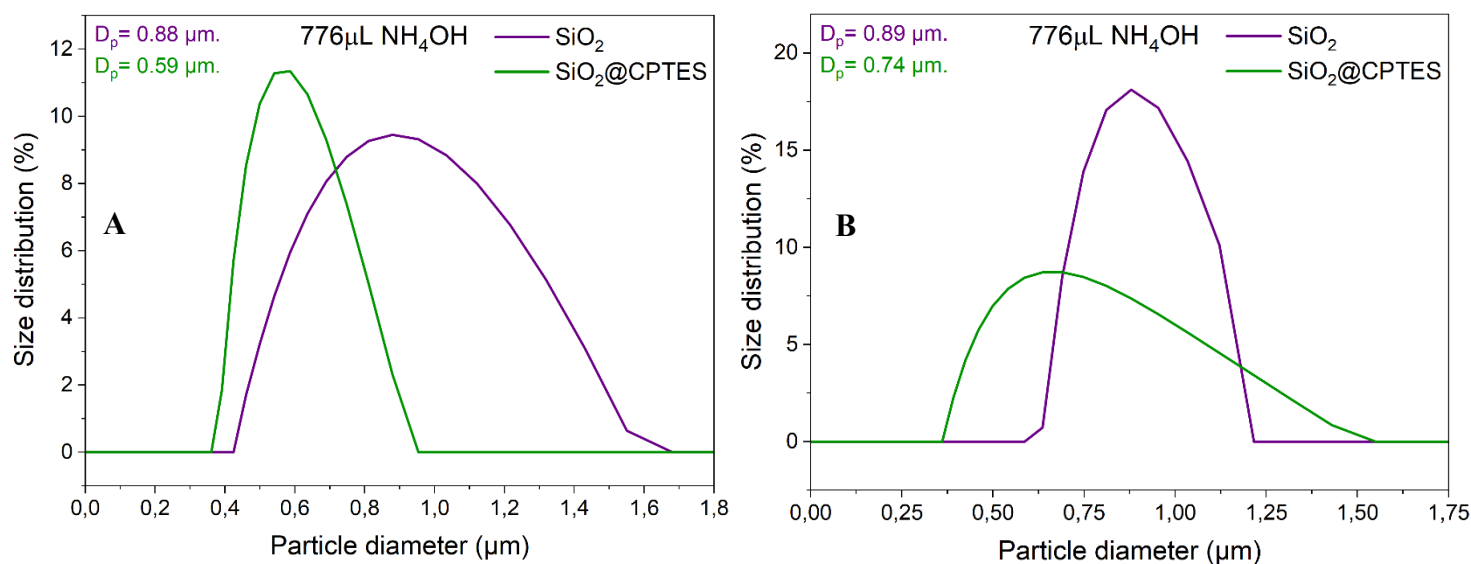


Figura 19. Distribución de tamaño de nanopartículas de SiO_2 y $\text{SiO}_2@\text{CPTES}$ sintetizadas con $776 \mu\text{L}$ de NH_4OH en dos ensayos independientes (A y B). La disminución del diámetro promedio (D_p) tras la funcionalización indica una mejor dispersión y estabilidad coloidal de las nanopartículas.

En ambos casos se conserva la unimodalidad y se alcanza una polidispersidad moderada tras CPTES ($\text{PDI} = 0.254$ en A; 0.264 en B). No obstante, es importante considerar que, si bien ambas muestras corresponden a nanopartículas de SiO_2 sintetizadas con la misma concentración de NH_4OH ($776 \mu\text{L}$), provienen de diferentes lotes de síntesis, por lo que pequeñas variaciones en el tamaño inicial o en la estabilidad coloidal pueden influir en las diferencias observadas tras la funcionalización. En consecuencia, los resultados entre A y B deben interpretarse de forma complementaria, más que como una comparación directa.

El comportamiento del diámetro hidrodinámico tras la incorporación del silano puede atribuirse al equilibrio entre dos efectos: (i) la mejor dispersión y eliminación de agregados durante el proceso de funcionalización (que tiende a disminuir el D_H , como en la muestra A) y (ii) el incremento del espesor hidrodinámico por la formación de una capa orgánica de CPTES sobre la superficie (que tiende a aumentarlo, como en la muestra B).

En conjunto, los resultados demuestran que, pese a provenir de diferentes lotes, ambas muestras presentan una buena reproducibilidad del método de funcionalización, obteniéndose nanopartículas con distribuciones estrechas, perfiles unimodales y recubrimientos superficiales estables, condiciones favorables para su posterior aplicación en la formación de estructuras SURMOF y resultando en una alta sensibilidad a variaciones ambientales.

5.3.3. Potencial Z

La *Figura 20* muestra los valores de potencial Z de las nanopartículas de dióxido de silicio antes y después de la funcionalización con CPTES, correspondientes a los conjuntos A y B, ambos obtenidos con una misma concentración de catalizador (776 μL de NH_4OH), pero provenientes de diferentes lotes de síntesis.

En el conjunto A, las nanopartículas de SiO_2 sin funcionalizar presentaron un valor promedio de -49.44 mV, mientras que tras la incorporación del CPTES el potencial fue -48.92 mV, manteniéndose prácticamente constante. Esta similitud indica que la modificación superficial no alteró de forma significativa la carga neta de la superficie, lo cual sugiere que la capa orgánica formada conserva la naturaleza aniónica característica de la sílice, dominada por la desprotonación de grupos silanol. Los valores cercanos a -50 mV reflejan una alta estabilidad coloidal, ya que potenciales zeta con magnitudes superiores a ± 30 mV suelen considerarse indicativos de repulsiones electrostáticas suficientes para evitar la aglomeración (Rahma et al., 2015; Singh et al., 2014).

Por otro lado, en el conjunto B se observan valores menores en magnitud, con -34.16 mV para SiO_2 y -36.14 mV después de la funcionalización. Aunque ambos se mantienen dentro del rango negativo característico de la sílice, la disminución relativa de la carga superficial respecto al conjunto A puede atribuirse a variaciones entre lotes (por ejemplo, diferencias en el grado de condensación de los grupos $\text{Si}-\text{OH}$ o en la cantidad de agua adsorbida), más que a un efecto directo del agente silano. En este caso, el ligero aumento del valor absoluto tras la funcionalización sugiere una mejor estabilización coloidal, posiblemente derivada de la formación parcial de la capa de CPTES, que introduce grupos organosilanos con cloro terminal, aportando cierta protección frente a la agregación.

En conjunto, los resultados confirman que la funcionalización con CPTES no revierte la carga negativa característica de la sílice, sino que mantiene o mejora ligeramente la estabilidad electrostática del sistema, dependiendo de las condiciones iniciales del lote. La muestra A, con valores cercanos a -50 mV, representa una dispersión altamente estable, al igual que la muestra B, con valores alrededor de -35 mV, suficiente para evitar sedimentación o coalescencia. Estas diferencias reflejan que el efecto del agente silano sobre el potencial Z es sutil y depende principalmente de la composición superficial previa de la nanopartícula y del grado de cobertura orgánica logrado, coherente con lo observado en los espectros FTIR, donde el conjunto B exhibió bandas $-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$ más intensas, indicativas de una mayor densidad de CPTES anclado en su superficie.

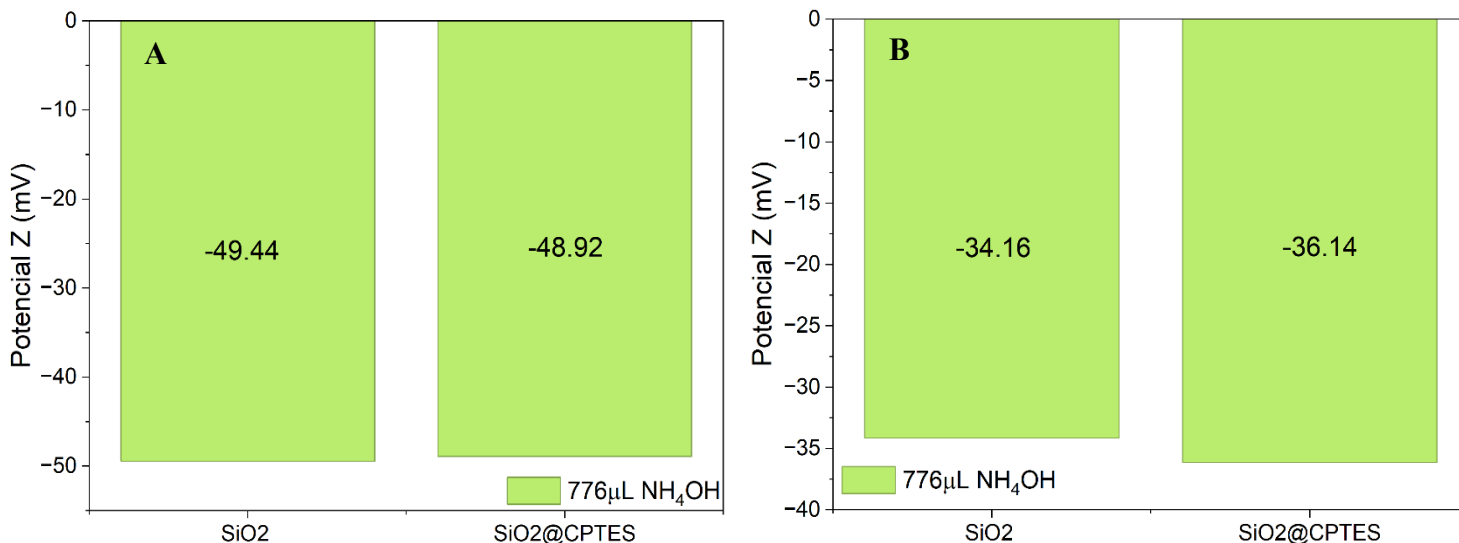


Figura 20. Potencial Z de nanopartículas de SiO₂ y SiO₂@CPTES sintetizadas con 776 μ L de NH₄OH, correspondientes a dos ensayos independientes (A y B). Los valores negativos de -49.44 a -36.14 mV evidencian una alta estabilidad coloidal y una mínima variación en la carga superficial tras la funcionalización con CPTES.

En conjunto, el espectro del FTIR es la principal evidencia de la quimisorción del CPTES, ya que nos muestra de forma más definida la banda característica de grupos propilo propios del silano. Respecto al DLS y potencial Z, se observa una mejora en la dispersidad y estabilidad coloidal posterior a la funcionalización, resultando altamente sensible a variaciones ambientales, reflejado en diferencias entre duplicados.

5.4. Análisis comparativo entre agentes silanos utilizados

La comparación de los resultados obtenidos para las funcionalizaciones de nanopartículas de SiO₂ con (3-aminopropil)triethoxisilano (APTES) y (3-cloropropil)triethoxisilano (CPTES) permite evidenciar diferencias significativas en la reproducibilidad de anclaje superficial y en la respuesta de las propiedades coloidales y espectroscópicas de los sistemas obtenidos.

En el caso del APTES, los resultados obtenidos mediante FTIR, potencial Z y DLS presentan una alta reproducibilidad, lo que indica un proceso de silanización robusto y poco sensible a variaciones ambientales moderadas. La aparición consistente de bandas C–H y N–H en los espectros FTIR, junto con el desplazamiento reproducible del potencial zeta desde valores negativos a positivos, confirma una cobertura homogénea de la superficie y la introducción efectiva de grupos amina protonables. Asimismo, los resultados de DLS muestran un incremento controlado del diámetro hidrodinámico y una reducción de la polidispersidad, lo que sugiere una capa orgánica uniforme y una mejora en la estabilidad coloidal. Este comportamiento es atribuible a la menor reactividad del grupo alcoxisilano del APTES frente a la humedad, lo que facilita una hidrólisis y condensación más controladas. En conjunto, estos resultados demuestran que el APTES forma una monocapa orgánica estable sobre la superficie del SiO₂, modificando efectivamente su química superficial y otorgándole

características apropiadas para etapas posteriores de acoplamiento o crecimiento de estructuras SURMOF.

Por el contrario, la funcionalización con CPTES evidenció una mayor complejidad experimental y una sensibilidad significativamente más alta a las condiciones ambientales, particularmente a la presencia de humedad. Si bien los espectros FTIR muestran bandas C–H más definidas y de mayor intensidad relativa que las observadas para APTES, lo que sugiere una mayor cobertura superficial del silano, las variaciones observadas entre réplicas indican una menor reproducibilidad del proceso. Estas diferencias se reflejan tanto en la intensidad de las señales FTIR como en los valores de DLS y potencial Z entre duplicados, aun cuando las nanopartículas fueron sintetizadas con la misma concentración de catalizador (NH_4OH).

El comportamiento observado para CPTES puede atribuirse a la alta reactividad del enlace Si–Cl, el cual es susceptible a procesos de hidrólisis prematura y auto-condensación en presencia de trazas de humedad. Esto explica por qué, a pesar de que el FTIR constituye una evidencia clara de la quimisorción del CPTES, los resultados coloidales muestran una mayor dispersión entre lotes y duplicados, reflejando una alta sensibilidad a variaciones ambientales y experimentales.

Desde el punto de vista coloidal, ambos sistemas mantienen valores de potencial zeta en rangos compatibles con suspensiones estables. Sin embargo, mientras el APTES induce un cambio sistemático en la carga superficial, el CPTES conserva mayoritariamente la naturaleza aniónica de la sílice, con variaciones en magnitud que dependen más del lote inicial que del agente silano en sí. En DLS, los cambios en el diámetro hidrodinámico tras CPTES reflejan un equilibrio entre la eliminación de agregados débiles y el engrosamiento hidrodinámico por la capa orgánica, comportamiento que no es completamente reproducible entre duplicados, a diferencia de lo observado para APTES.

En conjunto, los resultados indican que el APTES presenta una funcionalización más reproducible, controlada y menos sensible a la variabilidad ambiental, lo que lo convierte en un agente silano más robusto para la modificación superficial de nanopartículas de SiO_2 . En contraste, el CPTES permite alcanzar una mayor cobertura superficial, evidenciada principalmente por FTIR, pero su alta sensibilidad a la humedad y a las condiciones experimentales se traduce en diferencias apreciables entre duplicados, limitando la reproducibilidad del proceso. Estas diferencias deben ser consideradas al seleccionar el agente funcionalizante, especialmente en aplicaciones donde la uniformidad superficial y la reproducibilidad sean críticas, como en la posterior formación de estructuras SURMOF.

6. CONCLUSIONES

Se definieron experimentalmente las condiciones de pretratamiento y funcionalización superficial de nanopartículas de SiO_2 mediante agentes silanos, identificando los parámetros que controlan la eficiencia y reproducibilidad del proceso. Para el APTES, se estableció que la silanización en medio etanólico con una fracción controlada de agua, bajo calentamiento moderado, permite una funcionalización reproducible y poco sensible a variaciones ambientales, sin requerir condiciones estrictamente anhidras. En contraste, para el CPTES fue necesario implementar un pretratamiento y una funcionalización bajo condiciones anhidras, con solvente orgánico seco y atmósfera inerte, a fin de evitar la hidrólisis prematura del silano y favorecer su anclaje covalente a los grupos silanol superficiales. Estas condiciones permitieron obtener una cobertura superficial efectiva, aunque con una mayor sensibilidad a variaciones experimentales. En conjunto, los resultados permitieron establecer protocolos diferenciados y reproducibles para la funcionalización de nanopartículas de SiO_2 con APTES y CPTES, adecuados para su posterior aplicación en sistemas de superficies funcionalizadas.

La síntesis permitió obtener nanopartículas esféricas de SiO_2 con buena reproducibilidad y estabilidad coloidal, demostrada por la presencia de valores negativos de potencial Z y perfiles de distribución unimodales. Se confirmó que el volumen de catalizador (NH_4OH) influye en el tamaño y dispersión de las partículas, donde el aumento del catalizador produce un aumento del diámetro hidrodinámico, atribuible a modificaciones en la cinética de nucleación que favorecen predominantemente el crecimiento de los núcleos ya formados. En conjunto, los resultados obtenidos validan el método de Stöber como una ruta confiable y controlada para la obtención de nanopartículas de sílice amorfa adecuadas para procesos posteriores de funcionalización.

La superficie de las nanopartículas de SiO_2 fue funcionalizada exitosamente mediante agentes silanos, logrando la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) con grupos funcionales diferenciados. En el caso del APTES, la silanización permitió la introducción reproducible de grupos amina ($-\text{NH}_2$), evidenciada por señales espectroscópicas características y cambios consistentes en las propiedades coloidales, lo que indica una cobertura uniforme y estable. Por su parte, la funcionalización con CPTES permitió la incorporación de grupos cloro ($-\text{Cl}$), mostrando una mayor intensidad relativa de señales orgánicas en FTIR para los grupos propilos, evidenciando una mayor cobertura superficial en comparación con el APTES. Sin embargo, el proceso presentó una mayor sensibilidad a las condiciones ambientales, particularmente a la humedad, reflejada en variaciones entre duplicados.

La combinación de técnicas FTIR, potencial Z y DLS permitió confirmar de manera complementaria la formación de monocapas autoensambladas y la adsorción efectiva de los agentes silanos sobre la superficie de las nanopartículas. El FTIR constituyó la principal evidencia de la quimisorción de APTES y CPTES, mediante la identificación de bandas orgánicas características asociadas a las cadenas propilo y a los grupos funcionales terminales (en el caso del APTES). Los resultados de potencial Z evidenciaron modificaciones

coherentes en la carga superficial, particularmente en el sistema funcionalizado con APTES, mientras que el DLS mostró cambios controlados en el diámetro hidrodinámico y la polidispersidad, compatibles con la formación de una capa orgánica superficial. En conjunto, estas técnicas permitieron corroborar la formación de SAMs estables y evaluar su reproducibilidad y sensibilidad a variaciones experimentales.

7. REFERENCIAS

- Adam, F., Osman, H., & Hello, K. M. (2009). The immobilization of 3-(chloropropyl)triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331(1), 143–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.11.048>
- Ahangaran, F., & Navarchian, A. H. (2020). Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 286). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102298>
- Barak, M. (2018). *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY STABLE FUNCTIONAL SILICA NANOPARTICLES FOR LBL ASSEMBLY*.
- Bogush, G. H., Tracy, M. A., & Zukoski Iv, C. F. (1988). PREPARATION OF MONODISPERSE SILICA PARTICLES: CONTROL OF SIZE AND MASS FRACTION. In *Journal of Non-Crystalline Solids* (Vol. 104).
- Brinker, C., & Scherer, G. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*.
- Cueto-Díaz, E. J., Castro-Muñiz, A., Suárez-García, F., Gálvez-Martínez, S., Torquemada-Vico, M. C., Valles-González, M. P., & Mateo-Martí, E. (2021). APTes-based silica nanoparticles as a potential modifier for the selective sequestration of CO₂ gas molecules. *Nanomaterials*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/nano11112893>
- Dhaffouli, A., Salazar-Carballo, P. A., Mabrouk, C., Carinelli, S., Holzinger, M., & Barhoumi, H. (2024). Synthesis, characterization, and application of ZnO@SiO₂-APTES core-shell composite for selective electrochemical detection of Pb²⁺ ions. *Sensors and Actuators A: Physical*, 373. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115416>
- Eckenrode, B. A. (2001). *FOCUS: FIELD-PORTABLE AND MINIATURE MS Environmental and Forensic Applications of Field-Portable GC-MS: An Overview*. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- El-Khalafy, S. H., Hassanein, M. T., Alaskary, M. M., Ramzy, G. H., & Ali, A. I. (2025). Synthesis, characterization, and dielectric properties of bentonite clay modified with (3-chloropropyl)triethoxysilane and Co(II) porphyrin complex for technological and electronic device applications. *Materials Advances*, 6(6), 1931–1949. <https://doi.org/10.1039/d4ma00982g>
- Feifel, S. C., & Lisdat, F. (2011). Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers. *Journal of Nanobiotechnology*, 9. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-9-59>
- Franky, L., & Solórzano, V. (2013). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de sílice mesoporosa mediante el método sol-gel*.

- Gong, D., Li, X., Chen, Y., & Jiao, T. (2025). Recent progress in MOF-based flexible sensors: A review. In *Sustainable Materials and Technologies* (Vol. 44). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01429>
- González-Calderón, J. A., Peña-Juárez, M. G., Zarraga, R., Contreras-López, D., & Vallejo-Montesinos, J. (2021). The role of alkoxysilanes functional groups for surface modification of TiO₂ nanoparticles on non-isothermal crystallization of isotactic polypropylene composites. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 20(1), 435–442. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Poly1995>
- Griffiths, P. R. ., & De Haseth, J. A. . (2007). *Fourier transform infrared spectrometry*. Wiley-Interscience.
- Hunter, R. J. . (1981). *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Academic Press.
- Jal, P. K., Patel, S., & Mishra, B. K. (2004). Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta*, 62(5), 1005–1028. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.028>
- Jia, Z., Li, J., Gao, L., Yang, D., & Kanaev, A. (2023). Dynamic Light Scattering: A Powerful Tool for In Situ Nanoparticle Sizing. In *Colloids and Interfaces* (Vol. 7, Issue 1). MDPI. <https://doi.org/10.3390/colloids7010015>
- Jiang, M., Liao, J., Liu, C., Liu, J., Chen, P., Zhou, J., Du, Z., Liu, Y., Luo, Y., Liu, Y., Chen, F., Fang, X., & Lin, X. (2023). Metal-organic frameworks/metal nanoparticles as smart nanosensing interfaces for electrochemical sensors applications: a mini-review. In *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* (Vol. 11). Frontiers Media SA. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1251713>
- Karnati, S. R., Oldham, D., Fini, E. H., & Zhang, L. (2019). Surface functionalization of silica nanoparticles to enhance aging resistance of asphalt binder. *Construction and Building Materials*, 211, 1065–1072. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.257>
- Khoshnevisan, K., & Barkhi, M. (2015). *Zeta potential*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4554.3844>
- Lim, J., Yeap, S. P., Che, H. X., & Low, S. C. (2013). Characterization of magnetic nanoparticles by dynamic light scattering. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 1–14. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-381>
- Liu, Z., Bode, V., Hadayati, P., Onay, H., & Sudhölter, E. J. R. (2020). Understanding the stability mechanism of silica nanoparticles: The effect of cations and EOR chemicals. *Fuel*, 280. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118650>
- Llinás, M., & Sánchez, D. (2014). *Nanopartículas de sílice: preparación y aplicaciones en biomedicina*.

- Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., & Whitesides, G. M. (2005). Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. In *Chemical Reviews* (Vol. 105, Issue 4, pp. 1103–1169). <https://doi.org/10.1021/cr0300789>
- Lu, Y. K., & Yan, X. P. (2004). An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*, 76(2), 453–457. <https://doi.org/10.1021/ac0347718>
- Marín-Pareja, N., Cantini, M., González-García, C., Salvagni, E., Salmerón-Sánchez, M., & Ginebra, M. P. (2015). Different Organization of Type I Collagen Immobilized on Silanized and Nonsilanized Titanium Surfaces Affects Fibroblast Adhesion and Fibronectin Secretion. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(37), 20667–20677. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05420>
- Ministerio del Medio Ambiente. (2023). *Decreto 5: Establece norma primaria de calidad del aire para el compuesto orgánico volátil benceno* (pp. 367–377). Elsevier Inc.
- Mirabella, F. M. (1992). *Internal Reflection Spectroscopy; Theory and Applications*.
- Mohan, S., Guan, X., Liang, M., Karakoti, A., & Vinu, A. (2024). Stimuli-Responsive Silica Silanol Conjugates: Strategic Nanoarchitectonics in Targeted Drug Delivery. In *Small* (Vol. 20, Issue 39). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/sml.202301113>
- Muchaamba, F., & Stephan, R. (2024). A Comprehensive Methodology for Microbial Strain Typing Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Methods and Protocols*, 7(3). <https://doi.org/10.3390/mps7030048>
- Muthukumar, M. K., Govindaraj, M., Kogularasu, S., Sriram, B., Raja, B. K., Wang, S. F., Chang-Chien, G. P., & Selvi, J. A. (2025). Recent advances in metal-organic frameworks for electrochemical sensing applications. In *Talanta Open* (Vol. 11). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2024.100396>
- Nayl, A. A., Abd-Elhamid, A. I., Aly, A. A., & Bräse, S. (2022). Recent progress in the applications of silica-based nanoparticles. In *RSC Advances* (Vol. 12, Issue 22, pp. 13706–13726). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d2ra01587k>
- Nia, M. H., Kiasat, A. R., & van de Ven, T. G. M. (2021). Dendritic Fibrous Colloidal Silica Internally Cross-linked by Bivalent Organic Cations: An Efficient Support for Dye Removal and the Reduction of Nitrobenzene Derivatives. *Langmuir*, 37(46), 13676–13688. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02308>
- Norskov, J. K. (1990). Chemisorption on metal surfaces. In *Rep. Prog. Phys* (Vol. 53).
- Panez Pinto, A., Bolados García, P., Espinoza Almonacid, L., & Jerez Henríquez, B. (2023). Sacrifices Zones and Environmental and Social Recovery in Chile: Faults and opportunities of the environmental policy. *Ambiente e Sociedade*, 26, 1–20. <https://doi.org/10.1590/1809-4422asoc0137r1vu2023L3AO>

- Paul, L., Mukherjee, S., Chatterjee, S., Bhaumik, A., & Das, D. (2019). Organically Functionalized Mesoporous SBA-15 Type Material Bearing Fluorescent Sites for Selective Detection of HgII from Aqueous Medium. *ACS Omega*, 4(18), 17857–17863. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02631>
- Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M., & Zuilhof, H. (2014). Covalent surface modification of oxide surfaces. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 53, Issue 25, pp. 6322–6356). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>
- Punz, B., Johnson, L., Geppert, M., Dang, H. H., Horejs-Hoeck, J., Duschl, A., & Himly, M. (2022). Surface Functionalization of Silica Nanoparticles: Strategies to Optimize the Immune-Activating Profile of Carrier Platforms. *Pharmaceutics*, 14(5). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14051103>
- Rahma, H., Asghari, S., Logsetty, S., Gu, X., & Liu, S. (2015). Preparation of hollow N-chloramine-functionalized hemispherical silica particles with enhanced efficacy against bacteria in the presence of organic load: Synthesis, characterization, and antibacterial activity. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(21), 11536–11546. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02486>
- Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J., & Chee, C. K. (2009). Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), 328–332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.068>
- Rubio, F., Rubio, J., & Oteo, J. L. (1998). A FT-IR study of the hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS). *Spectroscopy Letters*, 31(1), 199–219. <https://doi.org/10.1080/00387019808006772>
- Schmidbauer, N., & López-Aparicio, S. (2019). *Huella digital de compuestos orgánicos volátiles en la zona de Quintero-Puchuncaví*.
- Schwartz, D. K. (2001). *MECHANISMS AND KINETICS OF SELF-ASSEMBLED MONOLAYER FORMATION*. www.annualreviews.org
- Segovia, M. (2022). *Contraloría identifica graves omisiones y vacíos en el monitoreo de contaminantes en Quintero, Puchuncaví y Concón*. <https://www.ciperchile.cl/author/macarena-segovia>
- Shekhah, O., Liu, J., Fischer, R. A., & Wöll, C. (2011). MOF thin films: Existing and future applications. *Chemical Society Reviews*, 40(2), 1081–1106. <https://doi.org/10.1039/c0cs00147c>
- Sigma-Aldrich. (n.d.). (3-aminopropyl)triethoxysilano. Retrieved October 18, 2025, from <https://www.sigmaaldrich.com/CL/es/product/aldrich/440140?srsId=AfmBOooVFroUFjm6zzh1YrPZNTLwxbLcDJP-JdJIscabIzYL8EBA0FNM>

- Singh, L. P., Bhattacharyya, S. K., Kumar, R., Mishra, G., Sharma, U., Singh, G., & Ahalawat, S. (2014). Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 214, pp. 17–37). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>
- Smith, B. (1999). *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*.
- Smith, B. L., Hankinson, T., & Maher, S. (2025). Portable Instrumentation for Ambient Ionization and Miniature Mass Spectrometers. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 10, 50. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061522>
- Stetefeld, J., McKenna, S. A., & Patel, T. R. (2016). Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. In *Biophysical Reviews* (Vol. 8, Issue 4, pp. 409–427). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>
- Stöber, W., Fink, A., & Ernst Bohn, D. (1968). Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range 1. In *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* (Vol. 26).
- Sypabekova, M., Hagemann, A., Rho, D., & Kim, S. (2023). Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications. In *Biosensors* (Vol. 13, Issue 1). MDPI. <https://doi.org/10.3390/bios13010036>
- Tejedor-Tejedor, M. I., Paredes, L., & Anderson, M. A. (1998). Evaluation of ATR-FTIR Spectroscopy as an “in Situ” Tool for Following the Hydrolysis and Condensation of Alkoxysilanes under Rich H₂O Conditions. *Chemistry of Materials*, 10(11), 3410–3421. <https://doi.org/10.1021/cm980146l>
- Trujillo, D. (2023). *HUB Ambiental recibe equipamiento de última generación para monitoreo del aire en Quintero y Puchuncaví*. <https://www.upla.cl/noticias/2023/03/10/hub-ambiental-recibe-equipamiento-de-ultima-generacion-para-monitoreo-del-aire-en-quintero-y-puchuncavi/>
- Veas, C., & Fuentes, C. (2020). *Vivir en una zona de sacrificio: Experiencias e historias ciudadanas de la contaminación en Chile*.
- Vivanco, E. (2022). *Zonas de sacrificio en Chile: Quintero-Puchuncaví, Coronel, Mejillones, Tocopilla y Huasco*.
- Wang, J. Q., Huang, L., Xue, M., Wang, Y., Gao, L., Zhu, J. H., & Zou, Z. (2008). Architecture of a hybrid mesoporous chemosensor for Fe³⁺ by covalent coupling bis-schiff base PMBA onto the CPTES-functionalized SBA-15. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(13), 5014–5022. <https://doi.org/10.1021/jp7099948>
- Wang, S., Chen, D., Hong, Q., Gui, Y., Cao, Y., Ren, G., & Liang, Z. (2023). Surface functionalization of metal and metal oxide nanoparticles for dispersion and tribological

- applications – A review. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 389). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122821>
- Yu, Z., Min, X., Li, F., & Chen, Q. (2018). Synthesis of Ag-SiO₂-APTES Nanocomposites by Blending Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane with Potential Applications on Dye Wastewater Treatment. *Nano*, 13(4). <https://doi.org/10.1142/S1793292018500340>
- Zhang, J., Zhou, Z., & Hu, B. (2025). Onsite environmental analysis by portable mass spectrometry. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 193). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2025.118461>
- Zuliani, A., Khiar, N., & Carrillo-Carrión, C. (2023). Recent progress of metal–organic frameworks as sensors in (bio)analytical fields: towards real-world applications. In *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (Vol. 415, Issue 11, pp. 2005–2023). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04493-7>