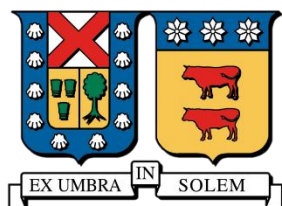


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
SANTIAGO-CHILE



ADSORCIÓN DE DIFERENTES
ORGANOSILANOS EN SUPERFICIES DE SILICIO
PARA EL CRECIMIENTO CONTROLADO DE
SURMOF

CECILIA ANDREA BUSTAMANTE ANDRADE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

PROFESORA GUÍA: DRA. TANIA SANDOVAL
PROFESORA CO-REFERENTE: DRA. MÓNICA SOLER

Enero - 2025

Agradecimientos

Sin duda lo más importante de este escrito se encuentra en esta sección. He tratado de resumir el trabajo que no sólo he llevado a cabo durante los últimos dos años, si no que también desde el momento en que comencé la carrera, oportunidades y crecimiento personal que no hubiera sido posible sin muchas personas.

En primera instancia quiero agradecer a mis guías, profesora Tania Sandoval por permitirme trabajar en su equipo de termodinámica y laboratorio, por su guía y acompañamiento durante estos años, sin duda hay un antes y un después en aquella Ceci que aceptó trabajar como su ayudante; a la profesora Mónica Soler, por recibirme de manera tan grata en su laboratorio y por la confianza depositada durante este tiempo.

Quiero agradecer a mis amigos, a todos los que han estado desde el comienzo hasta el final, y también a quienes en su momento fueron parte de mi camino, sin duda son y han sido parte importante de mi vida hasta este momento. A mi Vane y Marco, me emociona pensar en ustedes, pensar que he podido encontrar a mis compañeros de vida, agradezco infinitamente que el destino nos cruzara y nos permitiera vivir todo lo bonito que hemos compartido. Amanda, Coni, Valecita, Paula y Benja, junto a su amistad y compañerismo mis días en la universidad y la vida han sido mucho más bonitos. A mis amigos del laboratorio, Pablo, Rocío, Manu, Aldo y Claudio gracias por su compañía, enseñanzas y salidas a comer completos. Y todos aquellos que, de alguna manera u otra, su paso por mi vida significó mucho cariño y enseñanzas.

También quiero y debo agradecer a aquellos a quienes debo todo lo que soy hoy, mi familia. A mi mamá, María Cecilia y mi papá, Juan, por guiarme y entregarme las herramientas para enfrentarme a la vida, por su confianza y por siempre permitirme volar, aunque eso significara estar lejos de casa. A mis hermanos, Vale y Juanda, por siempre creer en mí, aún cuando yo no lo hacía. A mis abuelos, Adriana, tata Ramón, tata Raúl, Maru y Nena, quienes, me apoyaron y celebraron mis alegrías. A mi padrino, tía Katina y mis primos, por permitirme vivir en su hogar durante tantos años y ser parte de su familia.

Finalmente, me gustaría terminar agradeciendo a la Ceci de 18 años, que se atrevió, con susto y miedo, pero con muchas ganas y emoción, a estudiar lejos de casa y aceptar muchas de las oportunidades que hoy me permiten estar donde estoy. Gracias a todos.

Dedicatoria

A mis padres, María Cecilia y Juan por ser siempre mi pilar, a ustedes debo todo lo que soy hoy.

Resumen

Debido a la presencia de contaminantes y a la ausencia de un marco regulatorio en nuestro país, es que se hace necesario desarrollar nuevas tecnologías económicas, sensibles, eficientes y portátiles que permitan su detección. Actualmente, la comunidad científica ha prestado especial interés a estructuras metal orgánicas o MOFs, que detectan contaminantes al modificar sus propiedades ópticas y eléctricas debido al contacto con el analito. Si bien es una tecnología que se está utilizando actualmente, es necesario desarrollar un dispositivo que permita sensor de manera in-situ, para ello es que se ha considerado anclar el MOF sobre una superficie (SURMOF) utilizando una monocapa autoensamblada (SAM por sus siglas en inglés) como conexión. Esto permitiría mejorar la interacción entre la estructura y el analito, pero se hace necesario estudiar y mejorar la estabilidad de la monocapa.

En base a esto, en este trabajo se plantea la estudiar el proceso de funcionalización de superficies de silicio con organosilanos como (3-Aminopropil) trietoxisilano (APTES) y (3-trietoxisilil) propil succínico anhídrido (TSP), los que permiten la formación de una monocapa autoensamblada, entregándole estabilidad al MOF sobre la superficie. Para corroborar el cumplimiento de este objetivo es que se desarrollan metodologías de funcionalización con las que es posible estudiar y controlar el anclaje de dichas moléculas sobre una superficie, proceso que es caracterizado mediante distintas técnicas que evidencian la presencia de grupos de interés sobre la superficie.

El trabajo desarrollado demuestra, mediante técnicas como ángulo de contacto, *Fourier Transform Infrared* (FTIR) y potencial Z, que es posible funcionalizar la superficie de silicio utilizando organosilanos como APTES y TSP bajo condiciones de deposición controladas.

Abstract

Due to the presence of contaminants and the absence of a regulatory framework in our country, it is necessary to develop new economical, sensitive, efficient and portable technologies that allow their detection. Currently, the scientific community has paid special interest to metal-organic frameworks or MOFs, which detect contaminants by modifying their optical and electrical properties due to contact with the analyte. Although it is a technology that is currently being used, it is necessary to develop a device that allows in-situ sensing, for which we have considered anchoring the MOF on a surface (SURMOF) using a self-assembled monolayer (SAM) as a connection. This would improve the interaction between the structure and the analyte, but it is necessary to study and improve the stability of the monolayer.

Based on this, in this work it is proposed to study the functionalization process of silicon surfaces with organosilanes such as (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and (3-triethoxysilyl) propyl succinic anhydride (TSP), which allow the formation of a self-assembled monolayer, providing stability to the MOF on the surface. To corroborate the fulfillment of this objective is that functionalization methodologies are developed with which it is possible to study and control the anchoring of these molecules on a surface, a process that is characterized by means of different techniques that evidence the presence of groups of interest on the surface.

The developed work demonstrates, by means of techniques such as contact angle, Fourier Transform Infrared (FTIR) and Z potential, that it is possible to functionalize the silicon surface using organosilanes such as APTES and TSP under controlled deposition conditions.

Glosario

Símbolo	Significado
c	Velocidad de la luz.
Da	Dalton.
f	Frecuencia.
g	Gramos.
mL	Mililitros.
θ_c	Ángulo crítico.
λ	Longitud de onda.
μ	Micro.
$\tilde{\nu}$	Número de onda.

Siglas	Significado
ACA	<i>Advance Contact Angle</i> , ángulo de contacto de avance.
ADVANCE	Software para determinar ángulo de contacto.
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , microscopía de fuerza atómica.
Agua miliQ	Agua ultrapura.
APTES	(3-amino)propil trietoxisilano.
ATR	<i>Attenuated total reflection</i> , reflexión total atenuada.
<i>Bending</i>	Flexión de las moléculas (modo vibracional).
C ₂ H ₂	Acetileno
CO	Monóxido de carbono.
CO ₂	Dióxido de carbono.
COOH	Grupo carboxilo.
COV	Compuestos orgánicos volátiles.
Cu ₂ -(BDC) ₂ (bpy)	Cobre BDC bipyridina.
Cu ₂ O	Óxido de cobre.
ERNC	Energías renovables no convencionales.
FT	<i>Fourier Transform</i> , transformada de Fourier.
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> , infrarrojo con transformada de Fourier.

GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.
Goniómetro	Instrumento para medir ángulos.
GWh	Gigavatio hora.
H ₂ S	Ácido sulfhídrico.
IR	Infrarrojo.
KOH 1 M	Hidróxido de potasio, 1 molar.
LMM	Laboratorio de materiales moleculares.
MB	<i>Methylene blue</i> , azul de metileno.
MOF	<i>Metal-organic framework</i> , estructura metal orgánica.
MoO ₃	Óxido de molibdeno.
MOS	<i>Metal oxide semiconductor</i> , semiconductor metal orgánico.
MP	Material particulado.
MP 2.5	Material particulado tamaño 2.5 μm .
MP10	Material particulado tamaño 10 μm .
N ₂	Nitrógeno molecular.
NH ₂	Grupo amino.
NiO	Óxido de níquel.
NO	Monóxido de nitrógeno.
NO ₂	Dióxido de nitrógeno.
NO _x	Óxidos de nitrógeno.
O ₃	Ozono.
-OH	Enlace hidroxilo.
OTCS	N-octiltriclorosilano.
peaks	Picos.
PM	Peso molecular.
R	Haz reflejado.
SAM	<i>Self-assembled Monolayer</i> , monocapa autoensamblada.
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> , microscopía de barrido electrónico.
SEN	Sistema eléctrico nacional.
sen	Seno del ángulo.
SFM	<i>Scanning Force Microscopy</i> , microscopía de fuerza de barrido

SnO ₂	Óxido de estaño.
SO ₂	Dióxido de azufre.
<i>Stretching</i>	Tensión de las moléculas (modo vibracional).
SURMOF	<i>Surface-anchored metal organic framework</i> , estructura metal-orgánica anclada en superficie.
T	Transmitancia.
TiO ₂	Dióxido de titanio.
TSP	(3-trietoxisilil)propil succínico anhídrido.
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> , espectroscopía foto electrónica de rayos X.
ZnO	Óxido de zinc.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Sector energético en Chile.....	1
1.2. Legislación y Normativa vigente.....	3
1.3. Zonas de sacrificio en Chile	4
1.4. Métodos de detección de contaminantes	5
1.5. <i>Metal-organic frameworks (MOF) y Surface-anchored Metal Organic Frameworks (SURMOF)</i>	5
2. OBJETIVOS.....	6
3. MARCO TEÓRICO.....	7
3.1. Adsorción química.....	7
3.2. <i>Self-Assembled Monolayer (SAM)</i>	9
3.3. Organosilanos: APTES Y TSP.....	11
3.4. MOF y SURMOF	15
3.5. Técnicas de caracterización	16
3.5.1. Ángulo de contacto.....	19
3.5.2. Fourier Transform Infrared (FT-IR).....	22
3.5.3. Potencial Z.....	27
4. MATERIALES Y MÉTODOS	28
4.1. Materiales y solventes	28
4.2. Equipos	28
4.3. Protocolos de funcionalización.....	29
5. RESULTADOS.....	30
5.1. Protocolos de Funcionalización de superficies de silicio con APTES	34
5.2. Protocolo de Funcionalización de superficies de silicio con TSP	35

5.3.	Caracterización mediante ángulo de contacto	36
5.4.	Caracterización mediante FTIR.....	40
5.5.	Caracterización mediante potencial Z	47
6.	CONCLUSIONES	50
	REFERENCIAS	52
	ANEXOS	58
A.	Valores de polaridad de distintos solventes	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Distribución de la generación eléctrica basada en combustibles fósiles (GWh), elaborado a partir de cifras obtenidos desde el Coordinador Eléctrico Nacional (Torres & García, 2021).	2
Figura 3.1: Representación de una monocapas autoensamblada.....	9
Figura 3.2: Ejemplo de una molécula silana.....	12
Figura 3.3: Molécula organosilana APTES.	12
Figura 3.4: Representación del proceso de adsorción de la molécula APTES sobre la superficie de oxido hidroxilada (Obtenido de Sypabekova et al., 2023).....	13
Figura 3.5: Formación incompleta y polimerización de la molécula de APTES sobre la superficie de óxido (Obtenido de Sypabekova et al., 2023).	13
Figura 3.6: Molécula organosilana TSP.....	14
Figura 3.7: Representación de la hidrofobicidad de la superficie en función del valor de ángulo de contacto.	21
Figura 3.8: Configuración experimental para medición de ángulo de contacto (Obtenido de Hu et al., 2022)	21
Figura 3.9: Configuración goniómetro (Obtenido de Huhtamäki et al., 2018).	22
Figura 3.10: Diagrama de funcionamiento de la técnica Fourier Transform Infrared (FT-IR) (Obtenido de Obando, 2017).	24
Figura 3.11: Representación de los modos vibracionales de una molécula.	25

Figura 3.12: Modos vibracionales de tensión y flexión de las moléculas.	26
Figura 3.13: Representación de un haz infrarrojo en medición de tipo ATR-FTIR (Obtenido de Cortez, s.f.).....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 3.14: Representación de accesorio ATR con ángulo de incidencia variable (Obtenido de Cortez, s.f.).....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.1: Montaje experimental proceso de funcionalización de superficies de silicio.	30
Figura 5.1: Superficie de silicio polimerizada con APTES.	31
Figura 5.2: Superficies de silicio funcionalizadas con APTES utilizando protocolo modificado.	33
Figura 5.3: Imagen entregada por el software ADVANCE.	37
Figura 5.4: Mediciones realizadas sobre las superficies funcionalizadas. Si corresponde a la superficie activada y limpia, Si-Tolueno corresponde a la superficie de silicio llevada a reacción únicamente con tolueno, APTES 1L es la superficie de silicio con 1 lavado post-reacción, APTES 5L es la superficie de silicio con 5 lavados post-reacción, TSP SH corresponde a la superficie de silicio funcionalizada con TSP sin hidrolizar y TSP H corresponde a la superficie de silicio funcionalizada con TSP e hidrolizada durante 20 horas.	37
Figura 5.5: Ángulo de contacto superficie de silicio funcionalizada con APTES. A la izquierda superficie de silicio con 1 lavado, y a la derecha superficie de silicio con 5 lavados.	39
Figura 5.6: Ángulo de contacto. A la izquierda superficie de silicio funcionalizada con TSP sin hidrolizar, a la derecha superficie de silicio funcionalizada con TSP hidrolizado.....	39
Figura 5.7: Molécula de TSP	40
Figura 5.8: Espectro infrarrojo de superficie de silicio funcionalizada con APTES a distintos valores de ángulo de incidencia del haz infrarrojo.	41
Figura 5.9: Espectro infrarrojo del proceso de funcionalización de superficies de silicio con APTES a distintas temperaturas. Valores de transmisión en función de la longitud de onda (Pasternack et al., 2008).	42
Figura 5.10: Espectro infrarrojo de la superficie de silicio funcionalizada con APTES, con ángulo de incidencia del haz infrarrojo de 40°. 100 scans con resolución 4cm ⁻¹	43

Figura 5.11: Espectro infrarrojo de algodón funcionalizado con TSP en función de distintas temperaturas (Schramm, 2020).....	44
Figura 5.12: Espectro infrarrojo superficie de silicio funcionalizada con TSP sin hidrolizar. 100 scans con resolución 1 cm^{-1}	45
Figura 5.13: Espectro infrarrojo superficie de silicio funcionalizada con TSP y posteriormente hidrolizada durante 20 horas. 100 scans con resolución 1 cm^{-1}	46
Figura 5.14: : Potencial Z de superficie de silicio funcionalizada con APTES.....	47
Figura 5.15: Potencial Z de la superficie de silicio funcionalizada con TSP.....	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Algunas técnicas analíticas de cuantificación de superficies (Adaptado de Miyoshi, 2002).....	18
Tabla 5.1: Volúmenes de reacción y parámetros importantes de los silanos.	33
Tabla 5.2: Información sobre los reactivos utilizados para la funcionalización de silicio con APTES.	34
Tabla 5.3: Información sobre los reactivos utilizados para la funcionalización de silicio con APTES.	35
Tabla 5.4: Modos vibracionales de los grupos funcionales y enlaces de la funcionalización de la superficie de silicio con APTES (Lapin & Chabal, 2009; Pasternack et al., 2008).	42
Tabla A.1: Miscibilidad entre distintos solventes (Cienytech, s.f.)	58

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Sector energético en Chile

Durante los últimos años el sector energético de Chile ha debido enfrentar distintas situaciones como la crisis de abastecimiento por escasez hídrica, reducción del suministro de gas natural desde Argentina en el año 2004 (El Mercurio, 2002) , aumento del consumo energético (Visión et al., 2017) y conflictos sociales y medioambientales. Si bien la mayor parte de los problemas mencionados anteriormente han encontrado soluciones mediante el desarrollo y uso de energías no convencionales (ERNC), inversiones en el sector energético asociado a las energías limpias (Rebolledo S, 2017), lo que a su vez genera una reducción importante en sus precios; aún existen problemáticas asociadas a los conflictos sociales y medioambientales que no se han logrado solucionar.

Considerando lo anterior, es importante analizar cómo se distribuye la matriz generación eléctrica de nuestro país y qué tipo de tecnología es la más utilizada, cuáles son sus características, fundamentos y cómo afectan a la sociedad y al medio ambiente, esto con el propósito de identificar aquella que influye mayormente en la no resolución de los conflictos sociales y ambientales.

Según un informe elaborado por la Asesoría Técnica parlamentaria para la Comisión de Medioambiente de la Cámara de Diputados de Chile en el año 2021, entre los años 1996 y 2020, la generación eléctrica en el Sistema Eléctrico Nacional (SEN) se basó en carbón, gas natural y fuentes hídricas (Torres & García, 2021). Por lo tanto, el uso de combustibles fósiles ha tenido una amplia participación en la generación eléctrica, oscilando entre el 45% y 67%, siendo las centrales a carbón las que generan el mayor aporte, seguidas por las centrales a gas natural y finalmente, las petroleras, tal como se observa en la Figura 1.1.

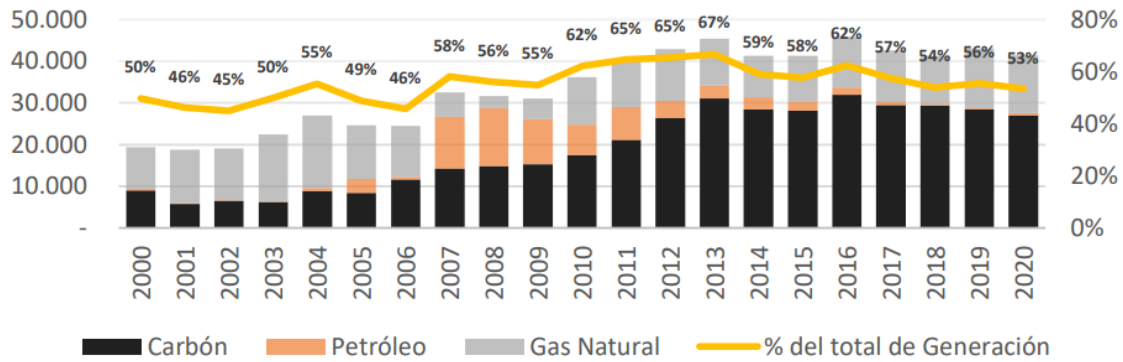


Figura 1.1: Distribución de la generación eléctrica basada en combustibles fósiles (GWh), elaborado a partir de cifras obtenidos desde el Coordinador Eléctrico Nacional (Torres & García, 2021).

Por lo tanto, en base a lo presentado anteriormente y considerando que las centrales termoeléctricas en base a carbón son aquellas que generan el mayor aporte al sector energético, se hace necesario analizar este tipo de industria.

Las centrales termoeléctricas son instalaciones que permiten generar electricidad mediante un proceso térmico, específicamente el ciclo termodinámico de agua-vapor. Para ello esto se pueden utilizar distintos tipos de combustibles fósiles como el carbón, *fuel oil* o gas natural.

Todas las centras termoeléctricas convencionales basan su funcionamiento en el proceso descrito anteriormente, la diferencia en el tipo de industria radica en el tratamiento previo que requiere el combustible que se utiliza para la generación de electricidad. En el caso del carbón este requiere ser triturado previamente, el *fuel oil* debe ser calentado para facilitar su manipulación y el gas natural debe llevar a la central mediante gaseoductos.

Tal como se mencionó anteriormente las centrales termoeléctricas generan contaminantes, los que a su vez son causantes de emisiones a la atmósfera. Las emisiones más relevantes son el dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), material particulado (MP), mercurio, hidrocarburos, compuestos orgánicos volátiles (COV), arsénico, plomo, entre otros (Del Hoyo & Martínez, 2018).

Es en este punto donde radica el conflicto social y medioambiental que aún no encuentra solución, ya que, si bien las centrales disponen de chimeneas que dispersan estas partículas contaminantes, no las eliminan.

1.2. Legislación y Normativa vigente

Actualmente Chile cuenta con una normativa primaria para compuestos como plomo, CO, NO₂, SO₂, O₃, material particulado 2.5 (MP 2.5) y material particulado 10 (MP 10), en la que según el Sistema de Información Nacional de Calidad del Aire, se “establecen los valores de las concentraciones y períodos, máximos y mínimos permisibles de elementos, compuestos, sustancias, derivados químicos o biológicos..., cuya presencia o carencia en el ambiente pueda constituir un riesgo para la vida o la salud de la población”.

Recientemente, en el año 2023 se publicó la primera norma sobre compuestos orgánicos volátiles (COVs) en Chile, enfocada únicamente en el benceno (Ministerio del Medio Ambiente, 2023), y no así en compuestos como tolueno, benceno, etilbenceno y xilenos, que también han sido detectados como residuos de las centrales termoeléctricas.

Los COVs son compuestos orgánicos que se evaporan fácilmente a temperatura ambiente. Se clasifican según su estructura molecular o grupo funcional, se incluyen hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, éteres, ésteres, aldehídos, entre otros (Anand et al., 2014).

La exposición a estas sustancias puede provocar irritación de los ojos y vías respiratorias, dolores de cabeza, mareos, trastornos visuales, reacciones alérgicas cutáneas, fatiga y trastornos de la memoria. Altos niveles de exposición a COVs genera la depresión del sistema nervioso central, provocando la inconsciencia o la muerte. También se ha observado que son carcinógenos para los roedores, generando preocupación para la salud pública (Anand et al., 2014).

A pesar de todas las normativas vigentes actualmente, aún no existe un marco regulatorio para todos los contaminantes generados por este tipo de industria, provocando que sigan ocurriendo graves casos de intoxicación en la salud de la población, saturando el aire en

zonas donde se encuentran las centrales termoeléctricas, las que también se denominan zonas de sacrificio.

1.3. Zonas de sacrificio en Chile

En Chile existen 29 termoeléctricas a carbón las que se encuentran ubicadas en 8 comunas del país: Iquique, Huasco, Tocopilla, Coronel, Puchuncaví, Mejillones, Hualpén y Curicó. No obstante, la generación y carga ambiental se condensan en sólo en 5 comunas: Mejillones con un 35,29% de concentración de centrales, seguido de Puchuncaví con 16.50%, Coronel con 15.83%, Tocopilla con 15.29% y Huasco con 14.10% (Chile Sustentable, 2017).

Actualmente existe una ley que prohíbe la instalación y funcionamiento de centrales termoeléctricas a carbón en todo el país desde diciembre del año 2025, aunque del total de industrias de este tipo, sólo 18 de ellas han firmado el plan de cierre propuesto en la ley.

Todas las comunas mencionadas anteriormente han superado, en distintos períodos y de manera repetitiva, las normas de calidad del aire, y por lo tanto, han debido ser declaradas zonas saturadas de contaminantes atmosféricos y sometidas a planes de descontaminación (Chile Sustentable, 2017).

Debido a los constantes episodios de contaminación ambiental que han enfrentado estas comunas de nuestro país, la población ha acuñado el término “zonas de sacrificio” para referirse a estos lugares. Este concepto hace referencia a un “lugar o zona habitada, cuya calidad de vida y entorno ambiental ha sido afectada por la actividad industrial instalada” (Vivanco Font, 2022).

Estudios realizados alrededor de las centrales termoeléctricas de nuestro país, han detectado la presencia de dióxido de carbono, NO_x, SO₂, material fino y grueso, los que impactan gravemente en la salud de la población cercana y el medio ambiente.

1.4. Métodos de detección de contaminantes

Actualmente en las comunas de Quintero y Puchuncaví se están utilizando equipos de tipo electroquímico GrayWolf como medidores y monitores de compuestos orgánicos volátiles, NO, NO₂, ácido sulfhídrico (H₂S) y dióxido de azufre (SO₂). Si bien este dispositivo determina el total de COVs, se hace necesario identificar los gases específicos que lo componen, es por esto que el Centro Académico Integrativo entre Ciencias y Servicios Ambientales HUB AMBIENTAL UPLA cuenta con un cromatógrafo de gases asociado a un detector de masa (GC-MS) (Trujillo, s.f.).

Si bien son tecnologías que aportan a la detección temprana de estos contaminantes, disminuyendo la probabilidad de que ocurran sucesos de contaminación, no son dispositivos *in-situ*, es decir, requieren la toma de muestras de la zona para posteriormente trasladarlas al laboratorio, lo que genera una demora en la respuesta y las acciones que debe tomar las empresas y la población para evitar los periodos de emergencia ambiental. Además, el equipamiento está disponible sólo para las comunas de Quintero y Puchuncaví, no así para Mejillones, Coronel, Tocopilla y Huasco.

Es por estas razones que surge la necesidad de desarrollar tecnologías portables que permitan el tratamiento y detección temprana, rápida, selectiva y eficiente de la mayor cantidad de contaminantes posible.

1.5. *Metal-organic frameworks (MOF) y Surface-anchored Metal Organic Frameworks (SURMOF)*

En los últimos años la utilización de *metal-organic frameworks* o MOFs ha despertado interés como materiales de sensado debido a características como alta porosidad y área superficial, tamaño de poro adaptable y selectividad, las que permiten utilizar dichas estructuras como depósitos de almacenamiento de distintos gases.

Los MOFs son polímeros de coordinación porosos formados por iones o clúster metálicos enlazados a moléculas orgánicas conocidas como *linkers* o ligandos. Los últimos avances en esta área permiten utilizar estas estructuras como sensores ópticos, electroquímicos o de transistor de efecto de campo.

Para mejorar la estabilidad del MOF y poder utilizar esta estructura como método de sensado es necesario anclarla a una superficie mediante la formación de una monocapa autoensamblada o SAM, por sus siglas en inglés. Esto permitirá desarrollar un dispositivo que permita la detección de contaminantes de manera in-situ.

2. OBJETIVOS

General

Diseñar y estudiar una metodología de funcionalización de superficie de silicio utilizando 3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES) y (3-trietoxisilil)propil succínico anhídrido (TSP) en solución.

Específicos

1. Controlar el espesor y homogeneidad de la monocapa autoensamblada.
2. Determinar las condiciones de deposición óptimas de los grupos silanos sobre la superficie de silicio.
3. Caracterizar el proceso de funcionalización mediante técnica de Fourier Transform Infrared (FTIR), ángulo de contacto y potencial Z.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Adsorción química

El término “adsorción” para haber sido introducido en 1881 por Kaiser (Cristóbal Valenzuela Calahorro, 2005) y de esta forma conceptualizar la condensación de gases sobre superficies. Más adelante en el tiempo, específicamente en 1909, McBain introduce la “absorción” para describir el proceso de adsorción de hidrógeno por carbón (Cristóbal Valenzuela Calahorro, 2005), por consiguiente, propone “sorcién” como termino que engloba ambos fenómenos.

En base a esto y debido a la similitud lingüística, es importante definir ambos términos, entender que proceso describe cada uno de ellos y cuáles son sus características.

El termino absorción es utilizado para describir el proceso en que una sustancia (absorbato) se integra al volumen de otra sustancia (absorbente), esto “implica una difusión molecular turbulenta o una transferencia de masa” (Geankoplis, 1998), es decir, existe movimiento de las partículas desde un área de mayor a menor concentración, inducido por temperatura y un gradiente de concentración.

El absorbato y absorbente tienen ciertas características que permiten que se lleve a cabo el fenómeno de absorción (McCabe & Smith, s.f.):

- El absorbato forma parte de una mezcla con un gas inerte.
- El absorbato debe ser más o menor soluble en el líquido.

Este proceso ofrece numerosas ventajas a nivel industrial ya que permite separar sustancias indeseadas desde productos finales que podrían tener un valor agregado, y es utilizado en procesos como:

- Eliminación de gases contaminantes.
- Purificación de líquidos.
- Extracción de productos químicos.
- Regeneración de solventes.

Un ejemplo a nivel industrial en Chile es la absorción de dióxido de azufre desde una mezcla de gases generados por procesos de combustión en centrales termoeléctricas, esto con el propósito de retirar este compuesto desde la mezcla y tratarlo posteriormente para evitar contaminación a la población y medioambiente cercanos.

A diferencia de la absorción, la adsorción corresponde al fenómeno en el que una sustancia (adsorbato) se adhiere a la pared de otra (adsorbente), dependiendo del tipo de fases que se encuentren en contacto se pueden considerar los siguientes sistemas (Dabrowski, 2001):

- Líquido-Gas.
- Líquido-Líquido.
- Sólido-Líquido.
- Sólido-Gas.

Siendo estos dos últimos los más utilizados a nivel industrial para llevar a cabo los procesos de separación.

El fenómeno de adsorción ocurre como resultado de interacciones de tipo físicas (fisisorción o adsorción física) o químicas (quimisorción o adsorción química) entre las fases en contacto.

La fisisorción es una interacción de tipo débil guiada por fuerzas de Van Der Waals (Dabrowski, 2001) y se produce siempre que el adsorbente se pone en contacto con la superficie de un sólido. Es un proceso reversible que ocurre a temperaturas bajas o cercanas a la temperatura crítica de la sustancia adsorbida (Dabrowski, 2001).

En el caso de la adsorción física, además de las fuerzas de dispersión atractivas y repulsivas, se generan interacciones moleculares como polarización, campo-dipolo y campo-gradiente-cuadrupolo, debido a las propiedades geométricas y electrónicas del adsorbente y adsorbato (Thommes et al., 2015).

De manera contraria, la adsorción química es la unión de átomos o moléculas a una superficie debido a fuerzas químicas (Norskov, 1990). Si bien el proceso de quimisorción puede ocurrir en cualquier sistema antes mencionado, aquellas reacciones que se llevan

a cabo sobre superficies tienen especial interés debido a que ocurren de forma rápida y/o más específica en comparación con las reacciones en fase gaseosa o líquida, y además, permite la formación de una monocapa (Norskov, 1990).

3.2. *Self-Assembled Monolayers* (SAMs)

En base al interés en los procesos de adsorción en sistemas de tipo sólido-gas o sólido-líquido, es que se estudia y desarrolla la formación de monocapas autoensambladas sobre superficies o *Self-Assembled Monolayer* (SAM). Además, gran parte de la importancia de estas películas radica en la posibilidad de ser utilizadas en aplicaciones como control de la humectación, adhesión, resistencia química, biocompatibilidad, sensibilización para la captación de fotones, reconocimiento molecular para sensores, entre otras (Schwartz, 2001).

Las SAM son ensamblajes de tipo orgánico formado por la adsorción química de componentes moleculares, que se organizan de forma espontánea en estructuras de tipo cristalinas o semi-cristalinas (Love et al., 2005). Para llevar a cabo este proceso de adsorción es necesario que exista afinidad entre el “grupo de cabeza” o ligando de la molécula y el sustrato, tal como se muestra en la Figura 3.1.

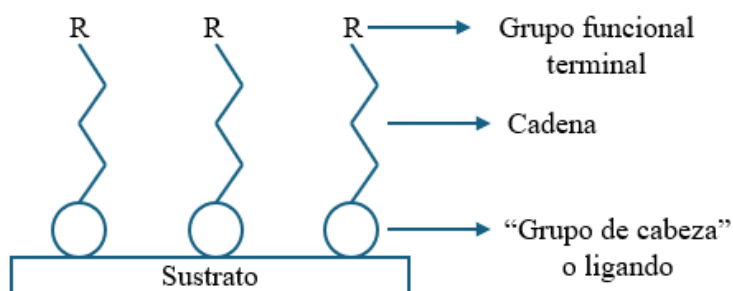


Figura 3.1: Representación de una monocapas autoensamblada. Elaboración propia.

Se define el sustrato como el objeto/superficie sobre el cual se soporta y forma la monocapa o SAM, existiendo dos grandes grupos (Love et al., 2005):

- Sustratos planares como por ejemplo placas de vidrio o silicio que soportan películas de metal o monocristales.
- Nanoestructuras altamente curvadas como coloides, nanocristales o nanoplacas.

Ambos son altamente utilizados, pero el criterio para seleccionar el sustrato, el adsorbato y el método de formación de la SAM está directamente relacionado con la aplicación. Además, es necesario considerar que ambos (sustrato y adsorbato) deben tener cierta afinidad entre ellos para que se lleve a cabo la quimisorción y que esta interacción minimice la energía superficial, debido a que existen múltiples sitios potenciales de unión entre ellos (Pascal Goronzy, 2019).

De manera general, el proceso de formación de la SAM consiste como primer paso, en el transporte desde la solución de las moléculas adsorbidas a la interfaz sólido-líquido o sólido-vapor, posteriormente se produce la quimisorción de los ligandos al sustrato desde la fase vapor o líquida, finalizando con una organización de los grupos funcionales (Schwartz, 2001).

Actualmente y debido a los altos niveles de contaminación, es que el desarrollo de sensores se ha convertido en un tema de investigación de gran interés. En estos casos, los semiconductores de óxidos metálicos o MOS por sus siglas en inglés (*metal oxide semiconductors*) son una gran opción debido a su alta estabilidad y bajo costo (Goel et al., 2023). Entre los MOS más utilizados se encuentran: ZnO, SnO₂, MoO₃, TiO₂, NiO y Cu₂O.

Aunque no se menciona anteriormente, durante los últimos años se ha incrementado el desarrollo de los procesos de funcionalización de superficies de silicio, específicamente del silicio poroso debido a que su gran área superficial es muy sensible a la oxidación provocada por el agua en condiciones ambientales (Buriak, 1999), pudiendo ser utilizado como sustrato en variados tipos de sensores (Sciuto et al., 2018; Zahmouli et al., 2018).

Cabe destacar de este tipo de sensores, es decir, aquellos que utilizan semiconductores de óxidos metálicos algunas ventajas y desventajas como (Shi, s.f.):

- Bajo costo
- Bajo tiempo de respuesta
- Amplio rango de gases
- Tiempo vida amplio
- Baja sensibilidad y selectividad

- Sensibilidad de factores medioambientales

Como punto de partida para desarrollar sensores que utilizan óxidos metálicos como sustratos, en específico óxido de Silicio debido a que es un material poroso y el segundo más abundante en la tierra (Snyder et al., 2006), es necesario funcionalizar la superficie para la formación de la SAM.

Se han estudiado una gran variedad de adsorbatos que presentan afinidad con este tipo de sustrato. En la sección siguiente se presentan algunos de interés.

3.3.Organosilanos: APTES Y TSP

Tal como se mencionó anteriormente, para la formación de la SAM sobre el sustrato se requiere cierta afinidad con el adsorbato.

La ruta más común de funcionalización en superficies de silicio, es mediante la unión de alquilsilanos por medio de la formación de enlaces Si-O-Si entre los grupos silanos de la superficie y la molécula silana. Esta reacción química es compleja debido a que pueden ocurrir diversos procesos interfaciales que en muchos casos no son requeridos, como lo es la polimerización de la superficie (Aissaoui et al., 2012).

Antes de describir a aquellas moléculas de interés que permitirán funcionalizar la superficie, es necesario comprender algunos términos relevantes:

- Alquilsilanos, son compuestos saturados que constan de uno o más átomos de silicio unidos a uno o más átomos de otro elemento. Están formados por grupos alquilo, es decir, estructuras con alcanos simples lineales o ramificados y átomos de silicio. Son utilizados en industrias de tipo microelectrónicas y óptico-electrónicas, además de la manufactura de celdas solares, pantallas planas, vidrios, entre otras (Alfa chemistry, s.f.).

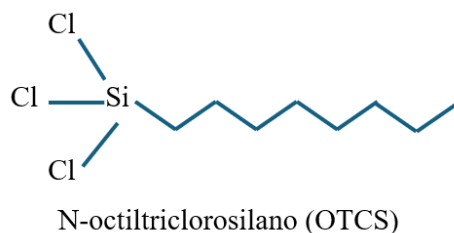


Figura 3.2: Ejemplo de una molécula silana. Elaboración propia.

- Molécula organosilana: son moléculas orgánicas que tienen enlaces carbono-carbono o carbono-hidrógeno, unidas a átomos de silicio.

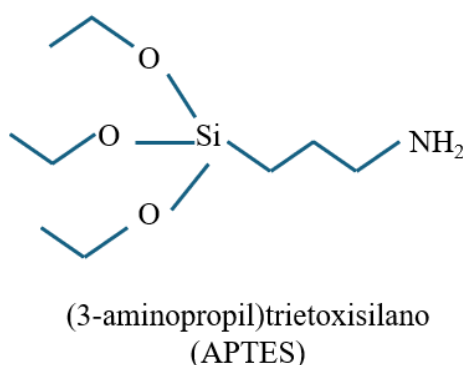


Figura 3.3: Molécula organosilana APTES. Elaboración propia.

La modificación de la superficie utilizando silanos es uno de los métodos más utilizados para formar SAM sobre las superficies oxidadas. La principal ventaja de utilizar estos compuestos es la rápida formación de enlaces covalentes entre el sustrato y el ligando (Pujari et al., 2014).

Dentro de todas las moléculas organosilanas, el APTES es el más utilizado para funcionalizar superficies de óxido (Hijazi et al., 2018; Smith & Chen, 2008), debido a que este sustrato tiene grupos hidroxilo (-OH) con alta energía superficial que interactúan rápidamente con la molécula silana formando enlaces covalentes (Alfa chemistry, s.f.). La quimisorción de la molécula de APTES sobre la superficie le entrega estabilidad a la monocapa resultante debido a los grupos alcoxi voluminosos que forman parte de su estructura (Hijazi et al., 2018).

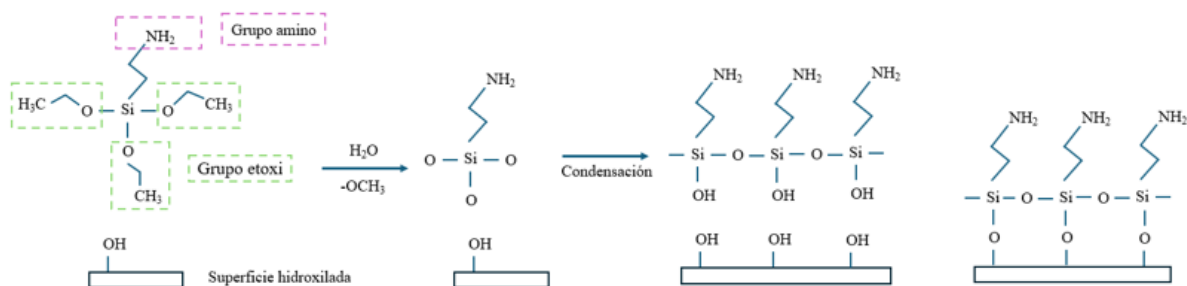


Figura 3.4: Representación del proceso de adsorción de la molécula APTES sobre la superficie de óxido hidroxilada (Modificado de Sypabekova et al., 2023).

Si bien la molécula de APTES es ampliamente utilizada, es muy susceptible a las condiciones ambientales, es decir, el proceso de funcionalización debe llevarse a cabo bajo condiciones (temperatura, presión, tipo de solvente) y ambientes muy controlados, ya que de manera contraria el ordenamiento de la molécula no sería el adecuado. En el caso de que la concentración de agua sea muy baja o alta en el solvente, la formación de los silanos ocurriría de manera incompleta, o de caso contrario, se polimeriza sobre la superficie (Sypabekova et al., 2023a) tal como se muestra en la figura a continuación.

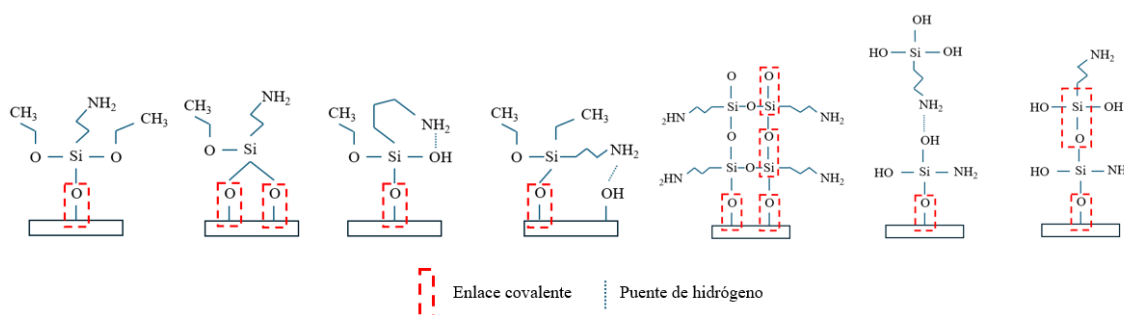


Figura 3.5: Formación incompleta y polimerización de la molécula de APTES sobre la superficie de óxido (Modificado de Sypabekova et al., 2023).

Debido a la susceptibilidad del APTES a polimerizar, es que se hace necesario encontrar otra molécula que presente afinidad con la superficie de óxido de silicio.

Se requiere que la molécula, al igual que el APTES, interactúe y tenga afinidad con la superficie de silicio. Es por y además que es necesario evitar la polimerización, es que se ha planteado la utilización de (3-trietoxisilil)propil succínico anhídrido (o TSP por sus

siglas en inglés), ya que debido a las características de su cola, mejora la uniformidad de la SAM (Landsiedel et al., 2023). En la Figura 3.6 a continuación se presenta la molécula de TSP, en la que se puede observar que el ligando que se une a la superficie es igual al del APTES, la diferencia radica en la cola. En el caso de la molécula de la Figura 3.5 el grupo terminal corresponde a una amina (NH_2), y en la figura a continuación, el grupo corresponde al anhídrido succínico, que al hidrolizarse forma grupos carboxilos (COOH).

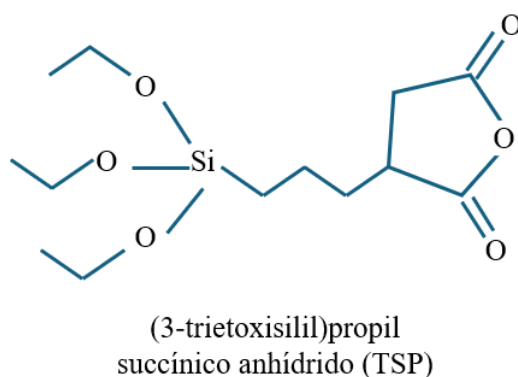


Figura 3.6: Molécula organosilana TSP. Elaboración propia.

A lo largo de esta sección se ha planteado el marco teórico sobre la formación de SAM sobre superficies de óxidos, específicamente de óxido de silicio, pero para el desarrollo de sensores de contaminantes, es necesario continuar el proceso desde este punto. A partir de la superficie funcionalizada con algún organosilano de interés, es que se produce la formación de una monocapa autoensamblada que, de acuerdo a la afinidad puede enlazarse a distintas estructuras, las que, al entrar en contacto con analitos, modifican sus propiedades pudiendo ser utilizadas como sensores.

3.4.MOF y SURMOF

Metal organic frameworks (MOF) o estructuras metal orgánicas, son materiales cristalinos porosos y con gran área superficial (Zhou et al., 2012) lo que los hace atractivos para aplicaciones como sensores, debido a que al entrar en contacto con analitos modifican sus propiedad ópticas y eléctricas.

En función de las monocapas autoensambladas formadas utilizando APTES y TSP sobre la superficie de silicio, se hace necesario utilizar MOFs que presenten afinidad con la cola del adsorbato permitiendo así la formación de un enlace covalente entre ellos, generando de esta forma el SURMOF que permite un mejor control de las interacciones entre el MOF y el analito.

Existen diversos métodos de preparación de películas delgadas de MOF como el crecimiento capa por capa (*layer by layer*), deposición Langmuir-Blodgett LBL o en ensamblaje de los nanocristales de MOF (Zhou et al., 2012). Debido a la creciente necesidad de controlar las estructuras nano, se prefiere el crecimiento del MOF capa por capa ya que permite un crecimiento orientado de la estructura y la posibilidad de controlar el espesor (Lin et al., 2021).

Se han estudiado las interacciones del MOF $\text{Cu}_2\text{-(BDC)}_2\text{(bpy)}$ con grupos carboxílicos (Dhanapala et al., 2023) y aminos (Khan et al., 2019), los que coinciden con las terminaciones de las monocapas autoensambladas descritas utilizando APTES y TSP, por lo tanto, existe la posibilidad de que este MOF pueda crecer sobre la SAM formando el SURMOF. Dependiendo del enlace, estas estructuras son capaces de detectar contaminantes como monóxido de carbono (CO), azul de metileno (MB), acetona, dióxido de nitrógeno (NO_2), ácido sulfhídrico (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), acetileno (C_2H_2), entre otros (Arul et al., 2021; Chen et al., 2011; Hwang et al., 2019; Pamei et al., 2022).

3.5. Técnicas de caracterización

La caracterización de las superficies posterior al protocolo de funcionalización juega un rol importante dentro del proceso, ya que entrega información y entendimiento sobre las propiedades del material, las especies activas y espectadoras, composición química, nivel de impurezas, topografía y estructura física o apariencia de la región estudiada (Ebnesajjad, s.f.; Miyoshi, 2002) mediante análisis de tipo físico y químico.

Si bien la caracterización de los materiales ofrece ventajas significativas para la industria y la investigación como los son:

- Mejora en la comprensión de la estructura y composición de los materiales.
- Selección de materiales óptimos de acuerdo a las características observadas.
- Permite el desarrollo de materiales adecuados a las necesidades de los usuarios.

También existen desventajas y limitaciones como:

- Costo, ya que muchas veces los equipos poseen un alto desarrollo tecnológico y por lo tanto, con accesibles sólo para empresas o laboratorios.
- Tiempo, cada técnica tiene requerimientos distintos, algunas de ellas necesitan de tiempos más elevados de análisis para describir las características del material.
- Limitaciones propias del equipo/técnica, las que están directamente asociadas al error experimental, requerimientos que debe cumplir la muestra a analizar, condiciones de análisis, entre otras.
- Error humano, si bien son técnicas que poseen un alto desarrollo tecnológico existe una parte de la caracterización que debe ser llevado a cabo por personas, por lo tanto, no está exento de errores.
- Interpretación de los datos, para ello es necesario un conocimiento previo y especializado para poder analizar e interpretar la información entregada por cada técnica de caracterización.

Debido al desarrollo tecnológico actual, y al rol que cumple la superficie en procesos como la oxidación, corrosión, adhesión, fricción, desgaste y erosión, es crucial lograr obtener la mayor información posible sobre las propiedades a nivel macro, micro y nano (Miyoshi, 2002; Upadhyay & Kumaraswamidhas, 2018).

Actualmente existe una gran cantidad de técnicas para caracterizar superficies que permiten escalar las superficies desde escala nanométrica, ciertos rasgos comunes entre ellas hacen posible la clasificación en 2 grupos (Miyoshi, 2002):

1. Un haz de electrones, fotones, especies neutras, iones o rayos X incide sobre el material e interactúa con este generando cambios en la energía, intensidad y/o distribución angular. Estas variaciones son controladas posteriormente por lo que es posible obtener información analítica sobre el material.
2. A diferencia del caso anterior, la respuesta que se genera debido al haz incidente es un haz de electrones, fotones, especies neutras, iones o rayos X expulsados por la muestra.

En la tabla a continuación se describen algunas características de las más utilizadas y populares actualmente:

Tabla 3.1: Algunas técnicas analíticas de cuantificación de superficies (Adaptado de Miyoshi, 2002).

Técnica de caracterización (siglas en inglés)	Información principal	Resolución vertical (profundidad sondeada)	Resolución lateral
<i>Atomic force Microscopy (AFM) o Scanning force microscopy (SFM)</i>	Imagen Topográfica Morfología Grosor de película Profundidad Defectos	<0.03 a 0.05 nm	Atómica a 1 nm
<i>Scanning electron microscopy (SEM)</i>	Imagen Morfología Composición elemental Defectos Cristalografía	1 μm	0.5 a 1 μm
<i>X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)</i>	Composición elemental Estado químico Perfil de profundidad Imagen y mapeo	De pocos a varios nm	5 μm a 5 mm
<i>Fourier Transform Infrared (FTIR)</i>	Especies químicas Homogeneidad de la superficie	10 nm a μm	20 μm a 5 mm

Es importante destacar de la Tabla 3.1 que cada técnica entrega distinta información sobre la superficie y sus propiedades fisicoquímicas, por lo tanto, es necesario complementar las técnicas de tal manera de obtener la mayor cantidad de características de la superficie y una buena caracterización.

De manera adicional, existen propiedades como la mojabilidad de la superficie que son función de propiedades como la rugosidad, grupos funcionales, energía libre y carga de la superficie (Ismail et al., 2022), y que por lo tanto deben caracterizarse mediante la utilización de otras técnicas como ángulo de contacto o potencial Z.

3.5.1. Ángulo de contacto

Es aquella técnica que permite caracterizar la mojabilidad de la superficie, es decir describe la capacidad de una gota de agua para mantenerse en contacto con la superficie y además, indica la repelencia del agua con respecto al material (Hu et al., 2022), permitiendo obtener información sobre la energía de interacción entre la superficie y gota del líquido (Giridhar et al., 2017).

A partir de esta técnica es posible obtener información respecto a la energía superficial, mojabilidad y adhesión de la energía superficial baja de los materiales. Estas propiedades están directamente relacionadas con las especies químicas, rugosidad y heterogeneidad de la superficie (Giridhar et al., 2017), es decir, es importante obtener superficies sólidas con la calidad suficiente para que la medición represente de la manera más certera posible el comportamiento real de la superficie.

Tal como se mencionó anteriormente, es relevante obtener superficies sólidas con una buena calidad para la medición lo que se traduce en superficies lo suficientemente limpias que eviten las variaciones en la medición del ángulo de contacto, debido a que la contaminación altera la superficie del sólido. Es por esto que lo ideal es trabajar bajo condiciones de laboratorio.

El valor del ángulo de contacto se puede obtener mediante la ecuación de Young, la que relaciona el ángulo formado entre la gota y la superficie, y tres parámetros termodinámicos, tal como se presenta a continuación:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} \quad (3.1)$$

Donde γ_l es la tensión superficial del líquido, γ_s energía superficial del sólido y γ_{sl} corresponde a la tensión interfacial entre el sólido y el líquido. En la figura a continuación se pueden observar dichos parámetros y cómo ellos se relacionan entre sí y permiten determinar el ángulo de contacto.

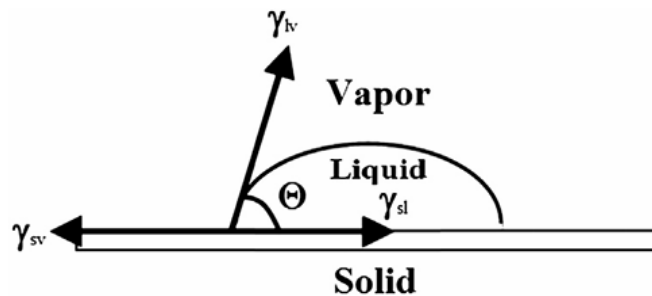


Figura 3.7: Diagrama esquemático del ángulo de contacto y cómo este se relaciona con las energías superficiales (Giridhar et al., 2017)

Dependiendo del valor obtenido en la medición es posible describir la hidrofobicidad de la gota sobre la superficie:

- Ángulo de contacto con valor 0° corresponde a un líquido altamente atraído a la superficie, como es el caso de agua sobre superficies metálicas o cerámicas (Zisman, 1964).
- Ángulo de contacto menor a 90° permite describir la superficie como hidrofílica (Forch et al., 2009).
- En el caso de ángulo de contacto mayor a 90° , la superficie es considerada hidrofóbica, como es el caso de muchos polímeros.
- Ángulos de contacto mayor a 120° describen una superficie altamente hidrofóbica.
- Ángulos de contacto mayor a 150° corresponden a superficies superhidrofóbicas.

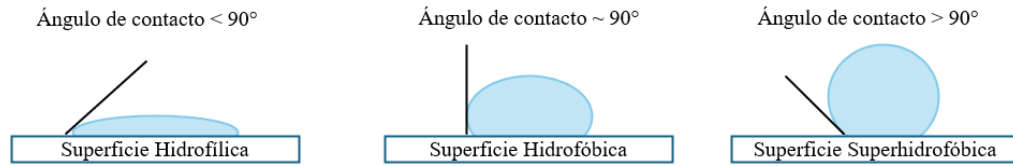


Figura 3.8: Representación de la hidrofobicidad de la superficie en función del valor de ángulo de contacto.

Existen varios métodos que permiten determinar el ángulo de contacto, estos se clasifican en dos grandes grupos, aquellos que miden la forma de la gota y que corresponden al método óptico, todos los demás métodos miden la fuerza ejercida por la gota de líquido sobre la superficie (Huhtamäki et al., 2018).

El método más utilizado actualmente es el “*sessile-drop goniometry*” debido a que es fácil de utilizar, versátil, requiere una cantidad pequeña de líquido, es posible medir muestras con pequeña área superficial y provee información sobre la homogeneidad de la superficie, aunque no está exenta de desventajas, ya que es susceptible a errores del operador si es que no se siguen protocolos estrictos durante el proceso de medición (Huhtamäki et al., 2018).

A continuación, se presenta el montaje experimental del equipo y accesorios que permiten caracterizar las superficies mediante ángulo de contacto.

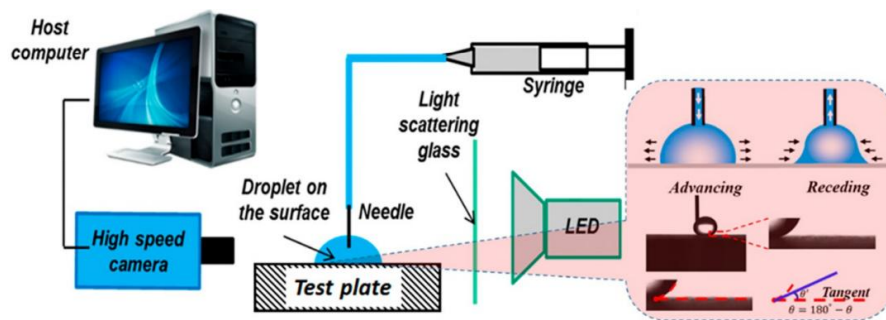


Figura 3.9: Configuración experimental para medición de ángulo de contacto (Obtenido de Hu et al., 2022)

La medición se realiza de la siguiente forma, primeramente, se mide el ángulo de contacto de avance (ACA), para esto se ubica la aguja muy cercana a la muestra, se

comienza a bombear agua desde la jeringa a la superficie a través de la aguja. En todo momento el proceso es grabado, posteriormente estas imágenes permiten determinar el ángulo de contacto en el que se capturó la foto.

Este análisis posterior se realiza mediante un procedimiento de ajuste basado en un software que determina el borde entre la gota y la superficie sólida. La Figura 3.10 muestra una representación de la configuración que permite medir ángulo de contacto.

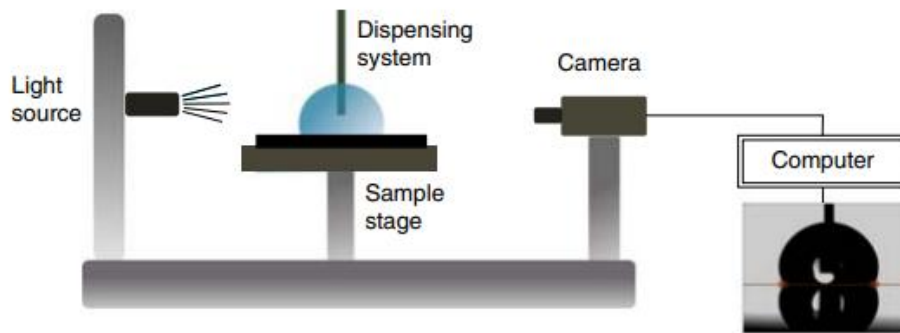


Figura 3.10: Configuración goniómetro (Obtenido de Huhtamäki et al., 2018).

3.5.2. Fourier Transform Infrared (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja estudia cómo los materiales responden a distintas longitudes de onda de luz, específicamente en la porción infrarroja del espectro. Esta región se encuentra entre los 12800 y 10 cm^{-1} , y generalmente se subdivide en tres zonas: la región comprendida entre 12800 y 4000 cm^{-1} o también conocida como IR cercano, la región entre 4000 y 400 cm^{-1} o IR medio, y finalmente IR lejano que comprende los 400 y 10 cm^{-1} (Luis & Martínez, s.f.). La espectroscopía infrarroja es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de materiales ya que representa una “huella dactilar” de la muestra.

Esta “huella dactilar” es única, no hay dos compuestos que produzcan el mismo espectro infrarrojo, ya que consiste en una serie de *peaks* de absorción que corresponden a las frecuencias de las vibraciones entre los enlaces de los átomos que conforman la muestra o material (Vij Editor, s.f.).

El espectro infrarrojo de un material se obtiene como resultado de la absorción y transmisión de la radiación infrarroja que pasa a través de la muestra. Con esta información es posible realizar un análisis cualitativo, ya que se puede identificar cada uno de los enlaces que forman el material; y un análisis cuantitativo debido a que el tamaño del peak en el espectro está directamente relacionado con la cantidad de material (Dutta, 2017).

Originalmente los instrumentos utilizados para medir el espectro infrarrojo eran del tipo dispersivo, es decir, separaban las frecuencias de la energía emitida mediante el uso de un prisma o rejilla, luego el detector del equipo mide la cantidad de energía de cada una de las frecuencias que atraviesan la muestra, generando así el espectro infrarrojo. Es en este punto donde surge una de las desventajas del método dispersivo debido a que surge la necesidad de medir todas las frecuencias a la vez y de forma rápida.

Como solución a esta problemática se plantea la utilización de un dispositivo óptico llamado interferómetro, siendo el más utilizado el interferómetro de Michelson. Este produce una única señal que contiene todas las frecuencias del espectro infrarrojo (Dutta, 2017). Una vez que se requiere analizar el espectro de frecuencias, la señal del interferograma no puede identificarse directamente, por ello primero es necesario decodificar cada una de las frecuencias mediante una técnica matemática denominada Transformación de Fourier (FT).

El proceso de medición consiste en los siguientes pasos (Dutta, 2017):

1. Se emite el haz de energía infrarroja desde una fuente de cuerpo negro incandescente (la fuente). Este haz pasa a través de una abertura que controla la cantidad de energía que incide sobre la muestra (Griffiths & De Haseth, 2007; Tanner, s.f.).
2. El haz ingresa al interferómetro, se codifica la señal y esta sale del interferómetro.
3. La señal proveniente del interferómetro ingresa al compartimento de la muestra, donde atraviesa o se refleja de la superficie de la muestra,

dependiendo del tipo de análisis que se requiera. Es en este punto donde se produce la absorción de energía por parte de la molécula.

4. La señal pasa por el detector que está diseñado para medir la señal del interferograma.
5. Posteriormente, la señal es digitalizada y enviada al computador que utiliza la transformada de Fourier. Finalmente, se presenta el espectro IR.

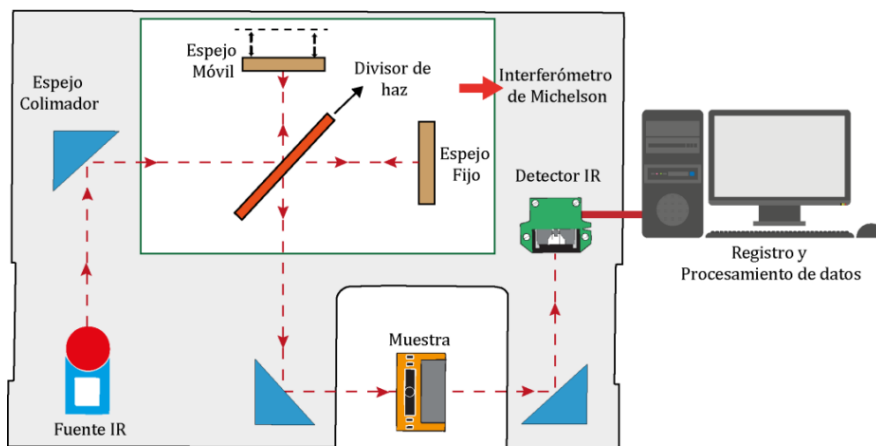


Figura 3.11: Diagrama de funcionamiento de la técnica *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) (Obtenido de Obando, 2017).

El espectro infrarrojo de la muestra surge como resultado de la absorción de la energía proveniente del haz infrarrojo por parte de las moléculas, generando una transición vibracional en ellas, es decir, es la fracción de radiación incidente que ha sido absorbida por la molécula.

Generalmente el espectro se representa como el % de transmitancia (T) en función del número de onda en cm^{-1} que es proporcional a la frecuencia y por tanto a la energía. Estas propiedades se relacionan de la siguiente manera:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.2)$$

Donde $\tilde{\nu}$ corresponde al número de onda y λ longitud de onda

$$c = \lambda f \quad (3.3)$$

Donde c corresponde a la velocidad de la luz y f es la frecuencia.

Para que ocurra alguno de los movimientos de la molécula, es necesario que la energía incidente sea igual a la necesaria para que se lleve a cabo la transición, o en su defecto que sus frecuencias sean iguales. Las moléculas pueden vibrar de determinadas formas dependiendo de la energía que absorben, pudiéndose distinguir dos tipos (Dutta, 2017):

- Flexión (*bending*): genera cambios en la longitud del enlace de la molécula.
- Tensión (*stretching*): produce cambios en el ángulo de la molécula.

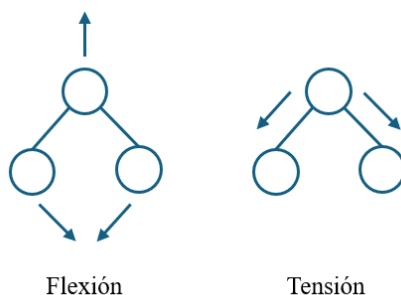


Figura 3.12: Representación de los modos vibracionales de una molécula. Elaboración propia.

Los enlaces no vibran de forma independiente, sino que los movimientos se acoplan en fase o desfase generando los modos simétricos y antisimétricos (Luis & Martínez, s.f.), respectivamente.

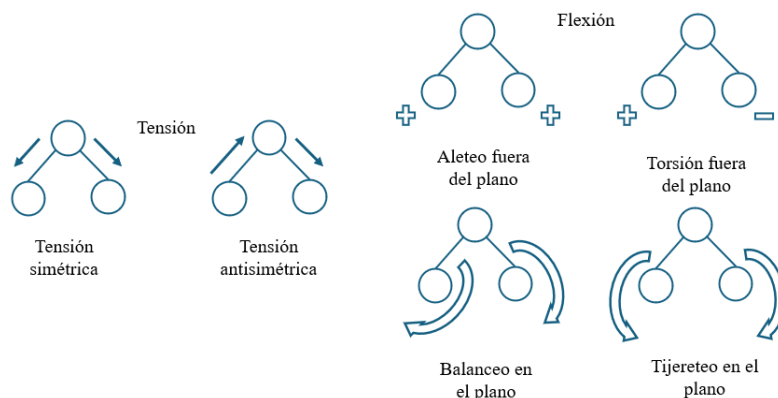


Figura 3.13: Modos vibracionales de tensión y flexión de las moléculas. Elaboración propia.

En el caso de moléculas no lineales, la cantidad de modos normales de vibración se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$M = 3N - 6 \quad (3.4)$$

Para moléculas lineales, es posible utilizar la ecuación presentada a continuación:

$$M = 3N - 5 \quad (3.5)$$

Donde M representa la cantidad de modos vibracionales de la molécula y N el número de átomos de la molécula, en ambas ecuaciones (3.4) y (3.5).

Considerando esta información, cada una de las bandas o peaks del espectro infrarrojo, tiene relación con los modos vibracionales de la molécula. Es importante destacar que no en todos los casos se podrán observar estos picos de absorción (Luis & Martínez, s.f.):

- En moléculas altamente simétricas, los modos de vibración son muy parecidos o idénticos, o también llamados modos degenerados, lo que en el espectro infrarrojo se puede visualizar como una sola banda de absorción.
- Aquellos modos de vibración que tienen valores de frecuencia de vibración muy cercanos se visualizan como una sola banda en el espectro infrarrojo.
- No es posible observar en el espectro infrarrojo aquellos modos vibracionales que tienen valores de frecuencia muy bajos.

Existen diversos modos que permiten la interacción entre la radiación infrarroja y la muestra. Los más comunes con aquellos basados en fenómenos de reflexión difusa, reflexión total atenuada y de transmisión, esta última descrita anteriormente.

Si bien la utilización del fenómeno de transmisión para determinar el espectro infrarrojo ha sido el que se ha utilizado durante más tiempo, el uso de la reflexión total atenuada o ATR por sus siglas en inglés, ha ganado popularidad debido a la simplicidad del método, buena resolución de los espectros resultantes (Cortez, s.f.), es ideal para muestras muy absorbentes o gruesas (ThermoFisher Scientific, s.f.) y se pueden realizar mediciones sobre superficies y películas delgadas (Grdadolnik & Grdadolnik, 2022).

3.5.3. Potencial Z

Potencial Z es un término que describe el potencial electrocinético en sistemas coloidales y también permite medir la carga de una superficie (Gumustas et al., 2017). De manera complementaria, la medición del potencial Z estima el estado, tipo y cantidad de grupos funcionales disociados sobre la superficie (Bismarck et al., s.f.).

Es posible determinar el valor del potencial Z a distintos valores de pH, cambiando a valores positivos o negativos, según la acidez o basicidad de la solución (Microtrac, s.f.).

La carga sobre una superficie puede generarse de diferentes formas:

- Ionización de los grupos funcionales sobre la superficie.
- Pérdida de iones
- Adsorción de especies con carga.

En este caso y debido al tema de estudio, es que se analizará únicamente la adsorción de especies con carga. Esta se puede producir debido a (Khoshnevisan & Barkhi, 2015):

- Disociación de grupos ácidos de la superficie, lo que genera una carga negativa sobre ella.

- De manera contraria, en el caso de la disociación de grupos básico, la superficie se carga de manera positiva.

La magnitud de estas cargas, ya sea positiva o negativa, depende de cuán fuertes son los grupos ácidos o básicos y del pH de la solución.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Materiales y solventes

Para la realización del proceso de funcionalización de superficies se utilizaron los siguientes materiales y solventes:

- Obleas de silicio (100) 4" x 0.525 mm, *one side polished (ISP)*, N type. P doped, resistividades: 1-10 ohm-cm.
- 2-propanol para análisis, Sigma Aldrich.
- Acetona para análisis, Sigma-Aldrich.
- Tolueno para análisis, Sigma-Aldrich.
- (3-Aminopropil)triethoxisilano (APTES) 97%, Sigma-Aldrich.
- (3-triethoxysilyl) propyl succinic anhydride (TSP) >93.0%, TCI.

4.2. Equipos

Durante las diferentes etapas del proceso de funcionalización de las superficies de silicio para la formación de la monocapa autoensamblada se utilizaron los siguientes equipos:

- Plasma Cleaner PDC-32G Harrick Plasma
- Sonicador HILAB
- Horno de vacío ADP310C, Yamato
- Espectrómetro FTIR Nicoles iS50, software OMNIC
- Ángulo de contacto, software ADVANCE
- Potencial Z se mide en un analizador electrocinético modelo SurPASS 3 Anton Paar, con celda de gap ajustable.

4.3. Protocolos de funcionalización

La funcionalización de materiales y superficies posibilita la modificación controlada de propiedades mecánicas, químicas, ópticas (Faleiro Rodríguez et al., 2016), entre otras, lo que permite adaptar estos materiales a las necesidades actuales.

Para llevar a cabo este proceso, es necesario primeramente establecer el procedimiento y metodología y con ello los parámetros y condiciones bajo los cuales se debe llevar a cabo, de tal manera que los resultados obtenidos sean reproducibles.

Teniendo en consideración esto, en los primeros procesos de funcionalización desarrollados en el Laboratorio de Materiales Moleculares de la Universidad de Chile, se utilizó el protocolo descrito en artículo “*Coverslip cleaning and functionalization for total internal reflection fluorescence microscopy*” (Kudalkar et al., 2016) que considera en las etapas de limpieza pre y post reacción el lavado con solventes como agua miliQ, isopropanol y KOH 1 M durante distintos tiempos; activación de superficies utilizando lámpara UV-ozono; en el caso de la etapa de reacción se utilizan 20 mL de tolueno seco y 140 μ L de APTES a 60 °C durante toda la noche, bajo atmósfera de nitrógeno. Es necesario agregar, que a este protocolo se añade como etapa previa el corte de las obleas de silicio para obtener superficies más pequeñas con dimensiones de 1x1 cm² y 2x1 cm², dependiendo de la caracterización que se va a realizar, tal como se presenta en la Figura a continuación:

El protocolo descrito anteriormente es utilizado como base para describir y analizar el proceso de funcionalización de las superficies de silicio, a partir de esto, se determinará si es necesario modificarlo hasta encontrar las condiciones de deposición óptimas.



Figura 4.1: Montaje experimental proceso de funcionalización de superficies de silicio.

5. RESULTADOS

Utilizando protocolos desarrollados previamente por estudiantes del laboratorio de materiales moleculares en otras superficies, basados en literatura (Kudalkar et al., 2016; Ploetz et al., 2014) y explicado detalladamente en la sección anterior, es que se comenzó a desarrollar el protocolo de funcionalización con APTES y TSP en silicio. Para encontrar las condiciones óptimas de deposición se llevaron a cabo procedimientos utilizando únicamente APTES, variando la limpieza pre-reacción, equipo de activación, tiempo y temperatura de reacción, y limpieza post-reacción.

Inicialmente el protocolo de funcionalización consistía en los siguientes pasos:

- Corte de superficies según las dimensiones requeridas por las técnicas de caracterización (superficies de silicio de 2 cm x 1 cm y 1 cm x 1 cm) utilizando lápiz punta de diamante y pinzas recubiertas que evitan el rayado de las superficies.
- Limpieza pre-reacción: las superficies cortadas previamente son sonicadas en 20 mL de cada uno de los siguientes solventes: agua miliQ, isopropanol, KOH 1 M y agua miliQ por 15, 5, 10, 10 y 5 minutos, respectivamente.
- Luego las superficies limpias son activadas en una lámpara UV-ozono cleaner durante 5 min.
- A continuación, se lleva a cabo la reacción utilizando 20 mL de tolueno seco, 140 μ L de APTES a 60 °C durante toda la noche, bajo atmósfera de nitrógeno (para ello se debe purgar el aire, realizando vacío e ingreso de gas nitrógeno por 3 veces).
- Finalmente, las superficies son limpiadas en el sonicador utilizando primero 20 mL de tolueno y luego 20 mL de isopropanol, 2 minutos cada uno de los solventes.

Utilizando este protocolo, y tal como muestra la Figura 5.1, las superficies de silicio se polimerizaron con APTES, esto se puede observar a simple vista debido a la formación de trazas blancas sobre la muestra.

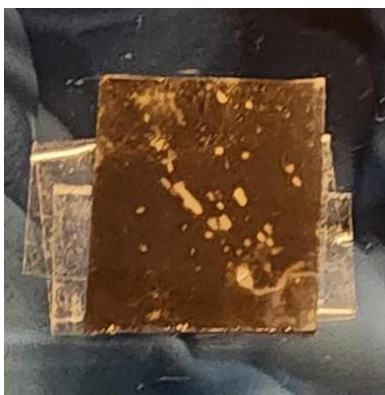


Figura 5.1: Superficie de silicio polimerizada con APTES.

La polimerización del APTES sobre la superficie de silicio, que a nivel estructural se ve representada por la Figura 3.5, podría deberse a un bajo o alto nivel de agua, en el primer caso, no se generaría la hidrólisis de la molécula y por tanto, no se logra el anclaje deseado, y en el segundo caso, se genera la hidrólisis pero ambas moléculas interaccionan provocando

puentes de hidrógeno entre ellas. Esto causaría que el MOF no se ancle al grupo de interés que sería la amina.

Considerando esta información es que se decide buscar e implementar nuevos protocolos de funcionalización, modificando las etapas de limpiezas pre y post reacción, y condiciones de reacción.

El protocolo para implementar está basado en un artículo científico en el que se funcionalizan superficies con el propósito de injertar moléculas complejas de forma organizada titulado “Towards large area surface functionalization with luminescent and magnetic lanthanoid complexes” (Gabarró-Riera et al., 2022) y consta de los siguientes pasos: las superficies se activan utilizando plasma arc-corona, inmediatamente se limpian en baño ultrasónico de etanol, 2-isopropanol, agua destilada y acetona, durante 2 min. cada uno de ellos, y luego se secan con gas nitrógeno. Para la etapa de reacción, se utilizan 8 mL de tolueno y 16 μ L de TSP, a 80 °C durante 15 min bajo atmósfera de nitrógeno, para ello se purga el aire generando vacío y añadiendo gas nitrógeno (este proceso se repite 3 veces). Después del tiempo de reacción, las superficies ya funcionalizadas se limpian en tolueno durante 5 minutos y se secan nuevamente con nitrógeno. Finalmente, se secan durante 30 min en horno de vacío a 120 °C, y se limpian en etanol, 2-isopropanol y acetona por 2 minutos cada solvente.

Existen algunas condiciones que no están estandarizadas como los volúmenes de solventes de limpieza, por lo tanto, se estandariza trabajar con 20 mL en función del protocolo utilizado inicialmente.

En primera instancia se trabajó funcionalizando superficies con APTES, por lo tanto, para llevar a cabo la reacción se utilizará el protocolo descrito anteriormente en esta misma sección, pero es necesario conocer el volumen del silano, para ello se calcula la cantidad de moles que mantengan la estequiometría del protocolo con TSP.

Conociendo el volumen utilizado (16 μL), la densidad y el peso molecular del compuesto anhidro es que se determinan los moles que participan de la reacción y con esta información determina el volumen del APTES a utilizar, tal como se presenta en la tabla a continuación.

Tabla 5.1: Volúmenes de reacción y parámetros importantes de los silanos.

Reactivos	PM Da	mol	Densidad	Volumen
TSP	304.41	$5.68 \cdot 10^{-5}$	1.070 g/mL	16 μL
APTES	221.37	$5.68 \cdot 10^{-5}$	0.946 g/mL	13.3 μL

En base a esto se realiza la funcionalización con el protocolo antes mencionado, utilizando los mismos procedimientos pre y post reacción, con la diferencia que se utilizan 16 mL de tolueno y 13.3 μL , e incorporando como paso previo la destilación del tolueno, ya que un exceso de agua en el solvente podría generar la polimerización de la SAM sobre la superficie.

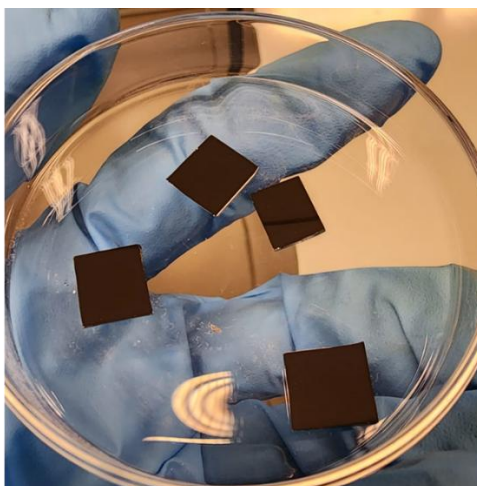


Figura 5.2: Superficies de silicio funcionalizadas con APTES utilizando protocolo modificado.

Como primera inspección del protocolo, se puede observar en la Figura 5.2 que las superficies de silicio funcionalizadas con APTES no se han polimerizado, pero para corroborarlo es necesario complementar esta información con las caracterizaciones que se detallan en las secciones siguientes. De todas formas considerando la imagen anterior, es que se considera el protocolo utilizado como un punto de partida para evaluar el proceso de funcionalización.

A continuación se detallan los protocolos estandarizados para la funcionalización de las superficies de silicio.

5.1. Protocolos de Funcionalización de superficies de silicio con APTES

Tabla 5.2: Información sobre los reactivos utilizados para la funcionalización de silicio con APTES.

Reactivos	PM Da	mol	Densidad	Volumen
Tolueno anhidro	92.14	0.076	0.87 kg/L	8 mL
APTES	221.37	$5.68 \cdot 10^{-5}$	0.946 g/mL	13.3 μ L

Para la funcionalización es necesario utilizar tolueno en su forma anhidra, por lo tanto, antes de la reacción se destilan 300 mL de tolueno en un matraz de boca ancha junto con láminas de sodio y benzofenona. Se añade un agitador magnético, se lleva el matraz a una manta calefactora y sobre él se instala un trampa de gases almacenar y posteriormente recuperar el tolueno anhidrido. Hecho esto, se enciende la agitación y se enciende la manta calefactora. La reacción termina cuando la solución esté de color azul.

Se cortan las obleas de silicio en 2 superficies de dimensiones 2 cm x 1 cm y 2 superficies de 1 cm x 1 cm. A continuación, las superficies se activan durante 10 min en plasma cleaner nivel “*high*”. Posteriormente las superficies se limpian en sonicador durante 2 min en 20 mL de 2-propanol, y luego 2 min en 20 mL de acetona. Previo a la reacción estas se deben secar con gas N₂.

Las superficies se introducen en 8 mL de tolueno anhidro y 13.3 μ L de APTES, se deja reaccionar durante 15 min. a 80 °C bajo atmósfera de nitrógeno, para esto se debe purgar el aire realizando vacío y gas N₂ (se repite este paso de purga 3 veces). Una vez terminada la reacción, las superficies se limpian mediante sonicación en 20 mL de tolueno anhidro por 5 min. Luego, se llevan al horno de vacío durante 30 min.

a 120 °C. Finalmente, las superficies son nuevamente limpiadas en el sonicador durante 2 min. con los siguientes solventes 20 mL de etanol y 20 mL de acetona.

5.2. Protocolo de Funcionalización de superficies de silicio con TSP

Tabla 5.3: Información sobre los reactivos utilizados para la funcionalización de silicio con APTES.

Reactivos	PM Da	mol	Densidad	Volumen
Tolueno anhidro	92.14	0.076	0.87 kg/L	8 mL
TSP	304.41	$5.68 \cdot 10^{-5}$	1.070 g/mL	16 μ L

Para la funcionalización es necesario utilizar tolueno en su forma anhidra, por lo tanto, antes de la reacción se destilan 300 mL de tolueno en un matraz de boca ancha junto con láminas de sodio y benzofenona. Se añade un agitador magnético, se lleva el matraz a una manta calefactora y sobre él se instala una trampa de gases, que permite almacenar y posteriormente recuperar el tolueno anhidrido. Hecho esto, se enciende la agitación y se enciende la manta calefactora. La reacción termina cuando la solución esté de color azul.

Se cortan las obleas de silicio en 2 superficies de dimensiones 2 cm x 1 cm y 2 superficies de 1 cm x 1 cm. A continuación, las superficies se activan durante 10 min en plasma cleaner nivel “*high*”. Posteriormente las superficies se limpian en sonicador durante 2 min en 20 mL de 2-propanol, y luego 2 min en 20 mL de acetona. Previo a la reacción estas se deben secar con gas N₂.

Las superficies se introducen en 8 mL de tolueno anhidro y 16 μ L de APTES, se deja reaccionar durante 15 min. a 80 °C bajo atmósfera de nitrógeno, para esto se debe purgar el aire realizando vacío y gas N₂ (se repite este paso de purga 3 veces). Una vez terminada la reacción, las superficies se limpian mediante sonicación en 20 mL de tolueno anhidro por 5 min. Luego, se llevan al horno de vacío durante 30 min. a

120 °C. Finalmente, las superficies son nuevamente limpiadas en el sonicador durante 2 min. con los siguientes solventes 20 mL de etanol y 20 mL de acetona.

Se puede observar de ambos protocolos de funcionalización que en las etapas de limpieza pre y post reacción, sólo se utilizan 2 solventes que son 2-propanol y acetona, a diferencia del presentado en el protocolo, esto debido a que con ellos es suficiente para barrer un amplio rango de polaridades y de esta forma limpiar las superficies de distintos contaminantes. En el Anexo **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presentan los valores de polaridades de distintos solventes.

En ambos procesos de funcionalización, posterior a la aplicación del protocolo, se lleva a cabo la caracterización de las superficies utilizando distintas técnicas. En el caso de la utilización del ángulo de contacto, se establece para ambos protocolos descritos que la deposición de la gota de agua sobre la superficie debe realizarse una única vez, ya que la limpieza de este líquido provoca que impurezas recubran y modifiquen la hidrofobicidad de la superficie.

5.3. Caracterización mediante ángulo de contacto

Una vez funcionalizadas las superficies, es necesario caracterizar el proceso. Mediante la utilización del ángulo de contacto se evaluaron los cambios en la hidrofobicidad de la superficie, antes y después de la formación de la monocapa.

Utilizando el goniómetro es posible determinar el ángulo formado entre la gota de agua depositada y la superficie de silicio. En este caso el método usado, Young-Laplace determina 3 valores de ángulo, el medido por el lado izquierdo, derecho y el promedio de ambos, tal como se observa en la siguiente figura. Este último valor se presenta únicamente en el Excel entregado por el software y no en la imagen.

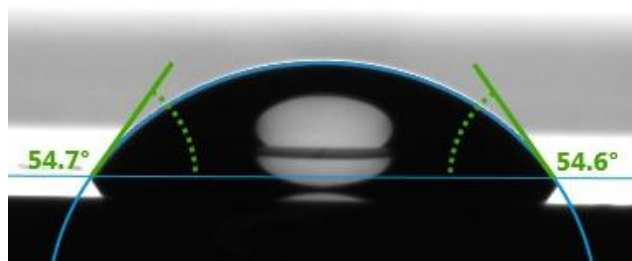


Figura 5.3: Imagen entregada por el software ADVANCE.

De esta misma forma, para analizar los cambios en la mojabilidad de la superficie, se deposita una gota de 5 μL sobre ella y se mide el ángulo formado mediante el software. Se realizan las siguientes mediciones:

- Superficie de silicio sin funcionalizar, únicamente con la limpieza pre-reacción.
- Superficie de silicio funcionalizada con APTES, 1 lavado post-reacción.
- Superficie de silicio funcionalizada con TSP hidrolizado y sin hidrolizar.

Cuyos resultados se presentan a continuación:

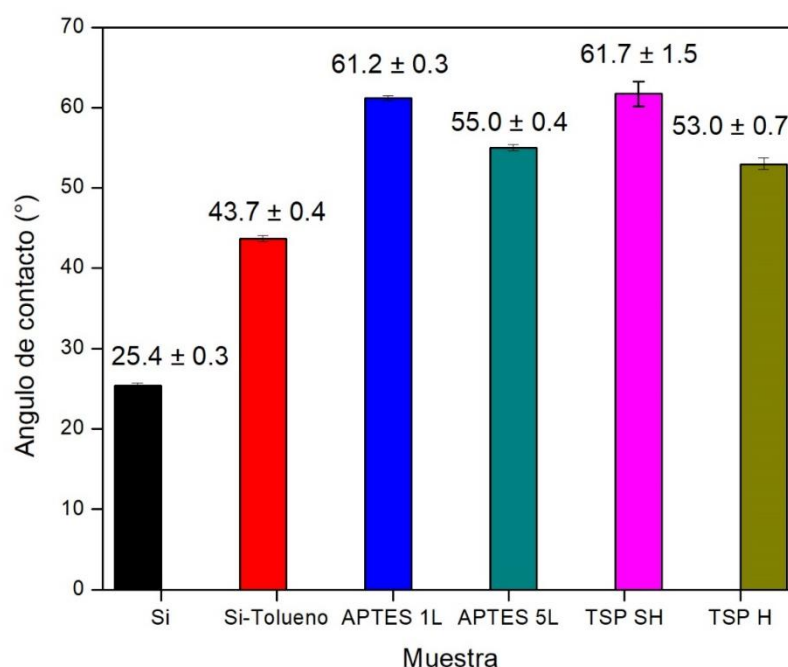


Figura 5.4: Mediciones realizadas sobre las superficies funcionalizadas. Si corresponde a la superficie activada y limpia, Si-Tolueno corresponde a la superficie de Silicio llevada a reacción únicamente con tolueno, APTES 1L es la superficie de silicio con 1 lavado post-reacción, APTES 5L es la superficie de Silicio con 5 lavados post-reacción, TSP SH

corresponde a la superficie de silicio funcionalizada con TSP sin hidrolizar y TSP H corresponde a la superficie de silicio funcionalizada con TSP e hidrolizada durante 20 horas.

De la Figura 5.4, se desprende que durante el proceso de funcionalización existen cambios en la hidrofobicidad de la superficie. Generalmente, después del proceso de limpieza y activación de la superficie esta es hidrofílica con rangos de ángulo de contacto entre 20° y 30° (Sypabekova et al., 2023), lo que coincide con los valores obtenidos experimentalmente, esto se debe a que los grupos funcionales sobre la superficie son afines con el agua depositada, disminuyendo el ángulo entre la superficie y la gota.

En el caso de la superficie funcionalizada con APTES, de literatura se conoce que los valores de ángulo de contacto que permiten corroborar que se ha formado una monocapa autoensamblada, varían entre 40° y 60° (Toworfe et al., 2006).

Por lo tanto, considerando esta información, es que se planteó analizar cómo influyen los lavados post reacción de la superficie en los valores de ángulo de contacto, los que si se acercan a los de literatura, confirmarían la formación de una monocapa autoensamblada mediante quimisorción y no fisisorción.

Tal como se observa en la Figura 5.4, después de 5 lavados el valor del ángulo de contacto disminuyó, alcanzando valores que por literatura indican la formación de la monocapa. Se observa, además, que los valores son mayores a los obtenidos en comparación con la superficie de silicio activada y lavada, esto se debe a que los grupos funcionales de la molécula del APTES son hidrofóbicos.

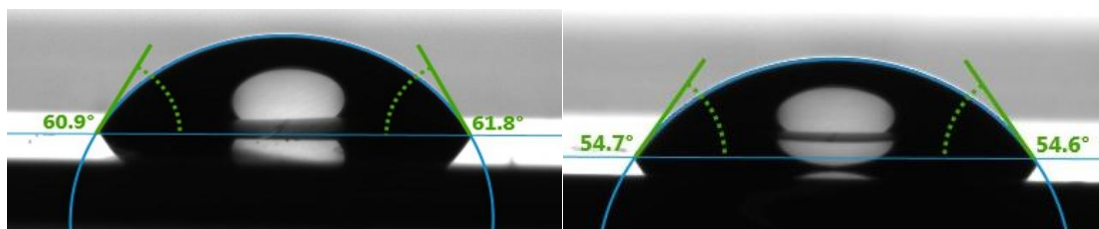


Figura 5.5: Ángulo de contacto superficie de silicio funcionalizada con APTES. A la izquierda superficie de silicio con 1 lavado, y a la derecha superficie de silicio con 5 lavados.

En el caso de la funcionalización de la superficie con TSP se realiza la hidrolización de la molécula durante 20 horas, ya que la abertura del ciclo en la cola de la molécula permite el posterior ensamblaje del MOF sobre ella. Por la tanto, es importante analizar los cambios en la hidrofobicidad de la superficie con esta SAM. Al realizar la hidrólisis de la molécula el valor del ángulo disminuye debido a que los grupos -OH son más hidrofílicos con el agua, tal como se muestra en la Figura 5.7.

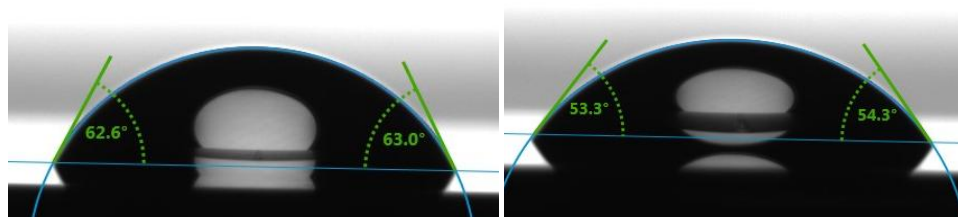


Figura 5.6: Ángulo de contacto. A la izquierda superficie de silicio funcionalizada con TSP sin hidrolizar, a la derecha superficie de silicio funcionalizada con TSP hidrolizado.

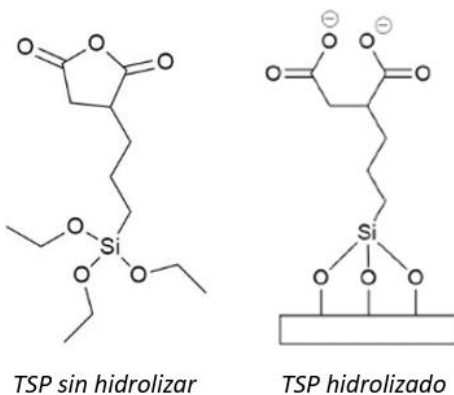


Figura 5.7: Molécula de TSP. Elaboración propia.

La hidrofobicidad de un grupo funcional está directamente relacionada con la polaridad y carga de la molécula. Aquellas moléculas polares son hidrofílicas al contacto con el agua debido a que esta también es una molécula polar, de manera análoga las moléculas apolares son hidrofóbicas. Es importante considerar que aquellas moléculas con carga negativa contribuyen a la naturaleza hidrófila.

5.4. Caracterización mediante FTIR

Es importante complementar las técnicas de caracterización con el propósito de obtener la mayor cantidad de información posible del proceso de funcionalización de las superficies y por tanto, de la formación de la monocapa de APTES y TSP.

El equipo utilizado para obtener el espectro infrarrojo permitía variar el ángulo de incidencia del haz infrarrojo, por lo tanto se evaluó la funcionalización de la superficie en distintos valores del ángulo.

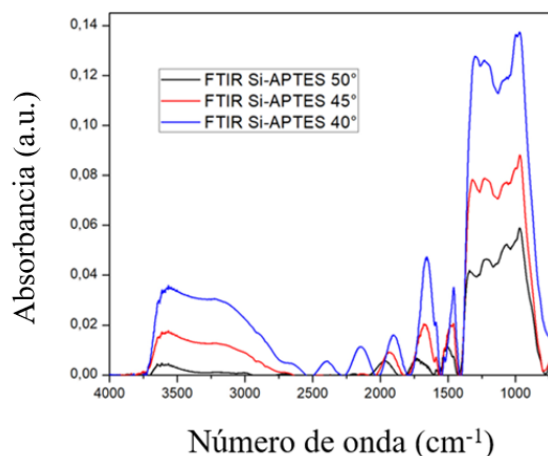


Figura 5.8: Espectro infrarrojo de superficie de silicio funcionalizada con APTES a distintos valores de ángulo de incidencia del haz infrarrojo.

Tal como se mencionó anteriormente en la sección de marco teórico, a mayor valor de ángulo de incidencia del haz infrarrojo, disminuye la profundidad de penetración del haz, y por lo tanto, la cantidad de energía que pueden absorber las moléculas es menor. Esto se ve reflejado en la Figura 5.8, a medida que aumenta el valor del ángulo, existe una disminución del valor de absorbancia de cada una de las bandas a en todo el rango de número de onda.

Este fenómeno también podría estar relacionado con la formación de la monocapa, ya que mientras menor sea el valor del ángulo de incidencia más cerca estamos de evaluar las estructuras de la SAM y no del silicio en sí.

Por lo tanto, en base a estas justificaciones y a lo observado en la Figura 5.8, el ángulo de incidencia que entrega más información acerca de la SAM es el correspondiente a 40°.

Utilizando información de literatura es posible asignar cada una de las bandas o *peaks* a modos vibracionales de distintos grupos funcionales de la molécula de APTES y de la superficie de silicio.

Tabla 5.4: Modos vibracionales de los grupos funcionales y enlaces de la funcionalización de la superficie de silicio con APTES (Lapin & Chabal, 2009; Pasternack et al., 2008).

Enlace/grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional
NH_2	1500-1700	Flexión
Si-O-Si	1040-1140	Tensión
CH_x	2850-2990	Modos de tensión
CH_2	2932-2938	Tensión asimétrica
CH_2	2864-2859	Tensión simétrica
CH_3	2975	Tensión asimétrica

En función de los valores reportados, los peaks y bandas del espectro deberían visualizarse de la siguiente forma:

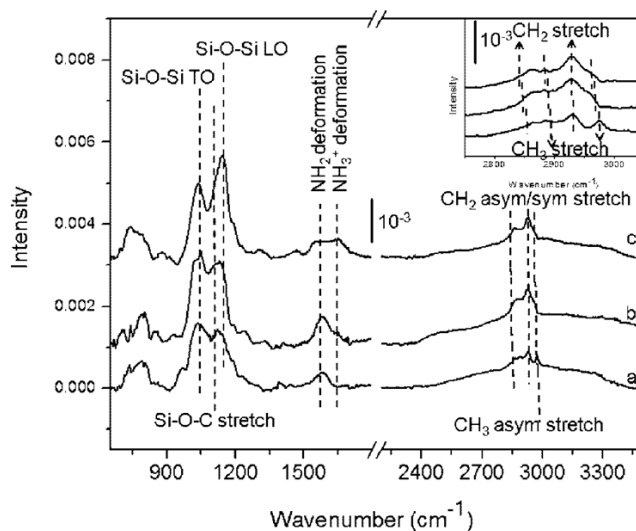


Figura 5.9: Espectro infrarrojo del proceso de funcionalización de superficies de silicio con APTES a distintas temperaturas. Valores de transmisión en función de la longitud de onda (Pasternack et al., 2008).

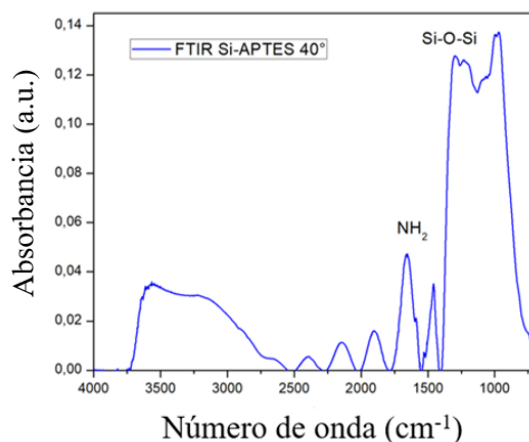


Figura 5.10: Espectro infrarrojo de la superficie de silicio funcionalizada con APTES, con ángulo de incidencia del haz infrarrojo de 40°. 100 scans con resolución 4cm⁻¹.

Si bien el espectro varía, ya que en la Figura 5.9 se presenta como valores de transmitancia y en la Figura 5.10 como absorbancia, esta diferencia no modifica los valores de número de onda en los que se ubica cada uno de los *peaks*. Es importante destacar que el espectro presentado anteriormente presenta supresión atmosférica, que elimina las bandas y peaks asociados al CO₂ y otros gases presentes durante la medición. Además, se realiza un ajuste de línea base que permite identificar de mejor manera la información que se desea analizar.

Para la realización del ajuste de línea base es necesario tener conocimiento previo acerca de los enlaces y grupos funcionales que pudiesen estar presentes sobre la superficie de tal forma de no eliminar o suprimir alguno de ellos.

Posteriormente y en base a los valores informados en la Tabla 5.4, se asignan los enlaces y grupos funcionales en los peaks correspondientes. El NH₂ que se observa aproximadamente en 1600 cm⁻¹ indica la presencia del APTES, ya que este grupo funcional no forma parte de la superficie. La banda ubicada entre 900 y 1400 cm⁻¹ corresponde al enlace Si-O-Si de la superficie.

Es difícil identificar los demás grupos funcionales en sus distintos modos vibracionales debido a que la banda ubicada entre 2500 y 3700 cm^{-1} se superpone a las demás bandas y peaks de interés como lo son los grupos CH_x .

Estos grupos son de interés debido a que al igual que el NH_2 corresponde a un enlace característico al organosilano y no a la superficie de silicio, lo que permite confirmar la formación de la SAM.

Existe poca literatura respecto a la funcionalización de superficies de silicio utilizando TSP, una de las investigaciones más cercanas muestra espectros de FTIR con la siguiente forma:

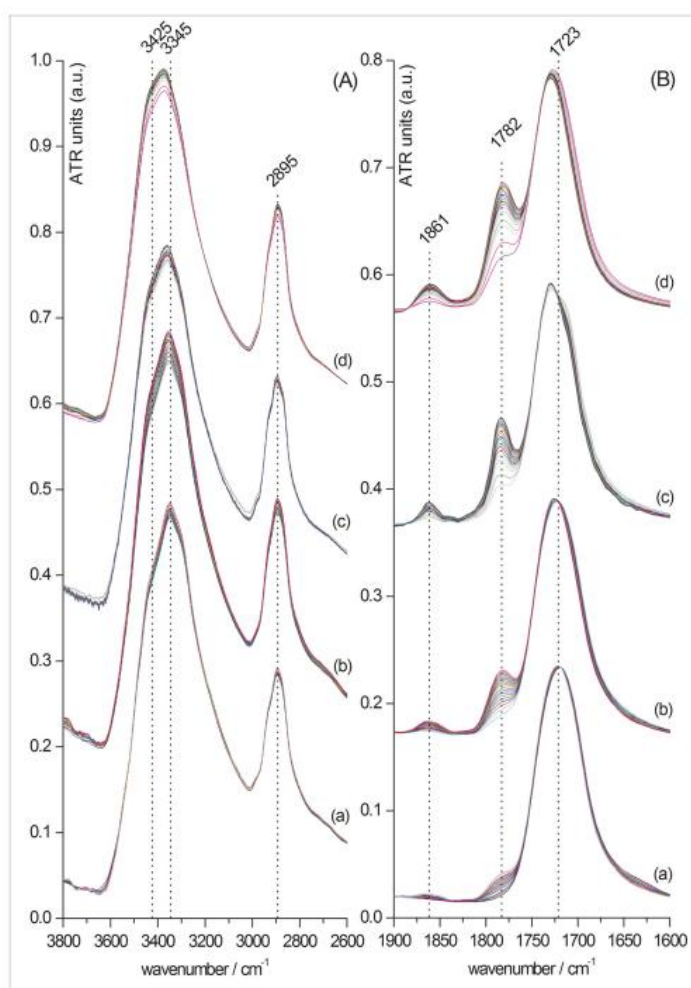


Figura 5.11: Espectro infrarrojo de algodón funcionalizado con TSP en función de distintas temperaturas (Schramm, 2020).

Existen diversas diferencias entre las mediciones realizadas en el laboratorio funcionalizando superficies de silicio con TSP y la publicación encontrada, ya que esta última trabaja funcionalizando algodón con TSP y evalúa la variación del espectro infrarrojo en función de cambios en las condiciones de deposición, en este caso temperatura, de las cuales, ninguna coincide con el valor utilizado en el protocolo establecido (80°C).

Como no es posible tener una idea de cómo es el espectro infrarrojo de las superficies funcionalizadas con TSP, no se realiza la corrección de línea base en el espectro presentado a continuación:

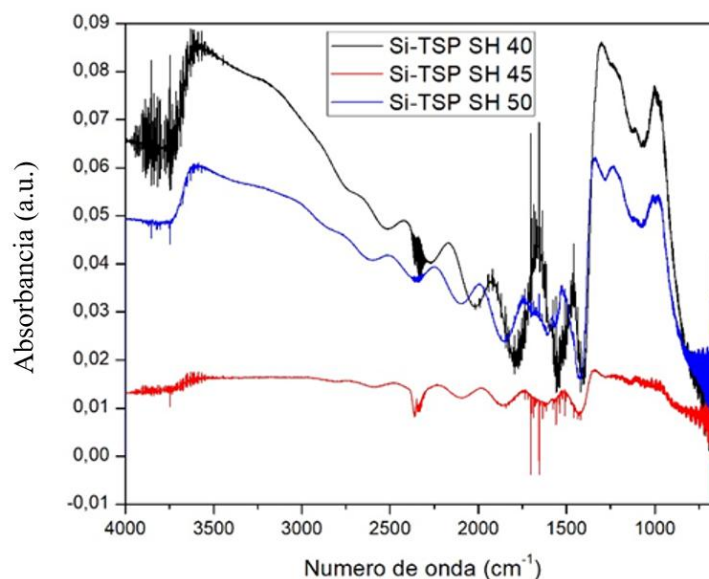


Figura 5.12: Espectro infrarrojo superficie de silicio funcionalizada con TSP sin hidrolizar. 100 scans con resolución 1 cm⁻¹.

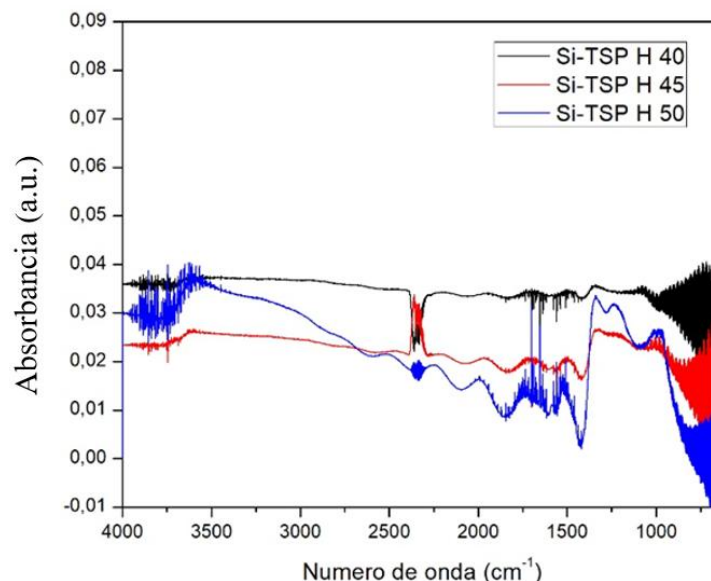


Figura 5.13: Espectro infrarrojo superficie de silicio funcionalizada con TSP y posteriormente hidrolizada durante 20 horas. 100 scans con resolución 1cm^{-1} .

Con el propósito de mejorar la resolución del espectro y permitir una mejor visualización de las bandas y peaks, es que para esta caracterización se decide aumentar la resolución de cada *scan* a 1 cm^{-1} , y comparar el espectro respecto a la funcionalización con APTES.

En este caso, el mejorar la resolución de cada uno de los scans no representa una mejor visualización de los picos y bandas.

De manera análoga a lo observado en el espectro infrarrojo de la funcionalización con APTES, de la Figura 5.12 y Figura 5.13 se desprende que a mayor ángulo de incidencia disminuye la profundidad de penetración del haz infrarrojo, con excepción de la funcionalización de silicio con TSP sin hidrolizar y ángulo de incidencia de 45° , que escapa del comportamiento descrito.

En el caso de la Figura 5.13 se observa una disminución de los valores de absorbancia, lo que se traduce en que existe una menor cantidad de enlaces sobre la superficie. Esto podría explicarse debido a la apertura del ciclo presente en la cola de la molécula de TSP, que provoca una disminución en la cantidad de enlaces.

En ambas caracterizaciones existen bandas que abarcan un amplio rango de número de onda, lo que sugiere que existe superposición de bandas o peaks, que no son posibles de identificar, y por lo tanto, no se pueden determinar los grupo funcionales.

5.5. Caracterización mediante potencial Z

Como se mencionó anteriormente, la caracterización mediante potencial Z permite determinar la carga de la superficie y es función del pH.

Como no se conocía el comportamiento de la carga superficial a distintos valores de pH, o si alguna de las moléculas organosilanas se descompone en soluciones ácidas o básicas, se decidió estudiar dicho comportamiento en las superficies funcionalizadas con APTES y TSP.

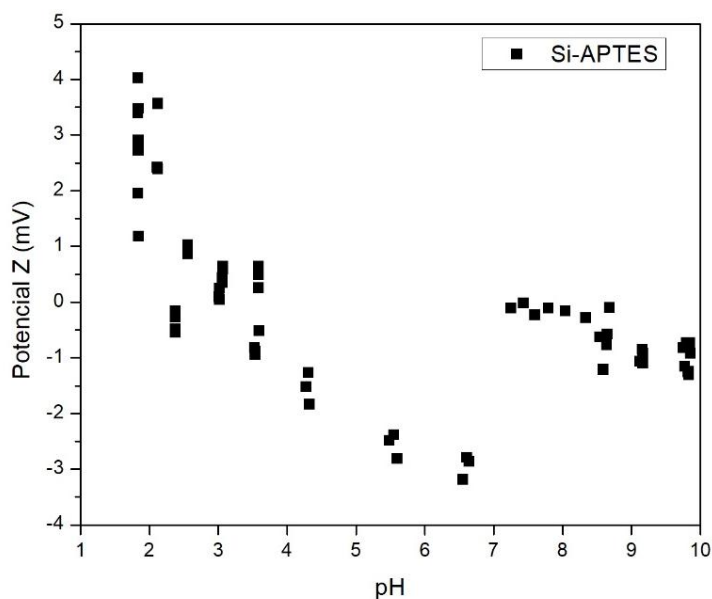
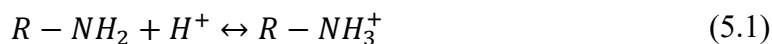


Figura 5.14: : Potencial Z de superficie de silicio funcionalizada con APTES.

Debido a que no se encontró literatura sobre este tipo de caracterización en esta superficie con los grupos organosilanos de interés (APTES y TSP), es que se realiza un análisis más bien teórico y no comparativo con valores reportados.

La monocapa de APTES posee como grupo terminal o “cola” una amina ($R-NH_2$), la que dependiendo de la acidez de la solución puede reaccionar y formar distintas moléculas:

En ambientes ácidos, donde se presenta una mayor concentración de iones H^+ , se produce la siguiente reacción:



En ambientes básicos, donde se presenta una mayor cantidad de iones OH^- , el grupo amino es estable, por lo que es poco probable que se desprotone.

Por lo tanto, en base a la ecuación 5.1 y al comportamiento descrito en ambientes básicos, se desprende que a medida que aumenta el pH de la solución desde valores ácidos hasta pH 7, el valor del potencial debe disminuir comenzando en valores positivos, que se relacionan directamente con la formación del ion $R - NH_3^+$. El salto de potencial posterior al pH 7 puede deberse a errores de medición, asociados directamente a la sensibilidad del equipo.

En el caso de la caracterización utilizando TSP hidrolizado durante 20 horas, se describe el siguiente comportamiento:

En ambientes ácidos:



En ambientes básicos, el ion carboxilato es estable y no se desprotona.

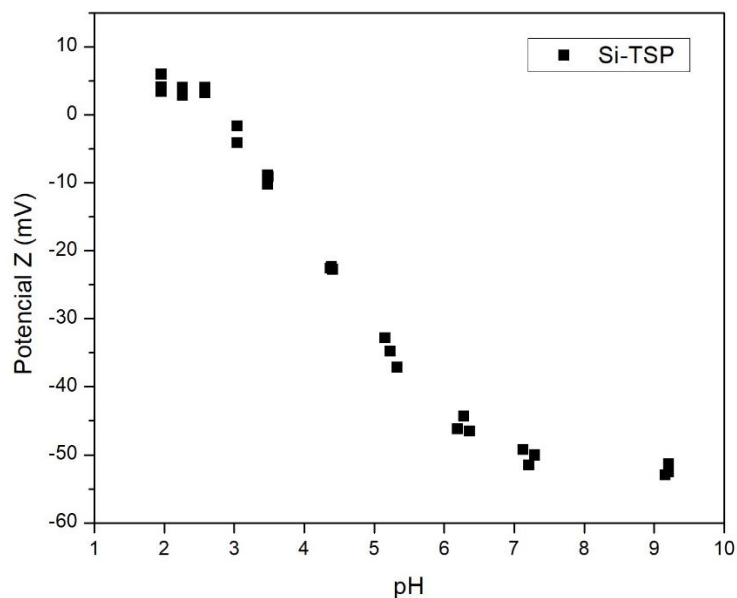


Figura 5.15: Potencial Z de la superficie de silicio funcionalizada con TSP.

El ion carboxilato es conocido por ser una base, por lo tanto, es de esperar que a valores de pH ácidos la carga superficial sea cercana a 0 debido a la reacción entre el protón y el ion carboxilato, generando el ácido carboxílico que no posee carga. De manera contraria, al encontrarse en ambientes básicos y debido a la estabilidad del ion en valores de pH mayor a 7, el valor del potencial tiende a ser negativo. Este comportamiento descrito se puede observar en los datos experimentales obtenidos y presentados en la Figura 5.15.

6. CONCLUSIONES

En base a la investigación realizada fue posible diseñar y establecer un protocolo de funcionalización de superficies de silicio utilizando (3-Aminopropil) trietoxisilano (APTES) y (3-trietoxisilil) propil succínico anhídrido (TSP) evitando la polimerización de dichas moléculas. En este procedimiento se fijaron una serie de parámetros como tiempo de reacción, temperatura y solventes a utilizar, los que deben controlarse durante cada una de las etapas de funcionalización para asegurar un anclaje y funcionalización óptima de cada uno de los grupos silanos antes mencionados sobre la superficie de silicio.

Para confirmar la presencia de estas moléculas y asegurar que se llevó a cabo la quimisorción de ellas sobre la superficie de silicio, es que se utilizaron distintas técnicas de caracterización como ángulo de contacto, FTIR y potencial Z, las que en conjunto permiten corroborar la deposición de dichos organosilanos. Cada una de las caracterizaciones realizadas entregó información distinta y complementaria.

En el caso del ángulo de contacto, esta técnica permitió evidenciar los cambios en la hidroafinidad de la superficie de silicio antes y después de la deposición de las moléculas organosilanas. Previo a que ocurriera el fenómeno de quimisorción, la superficie de silicio activada y lavada presentaba afinidad a la gota de agua, es decir es hidrofílica. De manera contraria, posterior a la deposición de ambas moléculas aumentó el valor del ángulo de contacto entre el material y los organosilanos, mostrando un incremento en la hidrofobicidad.

Además, mediante la utilización de esta técnica fue posible establecer que es necesario incorporar lavados post reacción como parte del protocolo de modificación de la superficie con ambos organosilanos, ya que existen moléculas que, posterior a la funcionalización, se encuentran fisisorbidas sobre el silicio. Una vez que se realiza la eliminación de estas moléculas, los valores del ángulo de contacto obtenidos son similares a los reportados por literatura y que indican la formación de una monocapa (SAM).

La caracterización realizada mediante FTIR demuestra que existen ciertos enlaces y grupos funcionales característicos de cada uno de los organosilanos, pero no es posible observar cada uno de los peaks y bandas característicos, por lo tanto como recomendación se plantea repetir las mediciones utilizando superficies de silicio pulidas por ambos lados ya que permiten

obtener una mejor señal en el espectro IR, y además aumentar la cantidad de scans y mejorar la resolución de cada una de las mediciones.

Finalmente, la técnica de potencial Z, al igual que el ángulo de contacto evidencia cambios en la superficie de silicio asociados a los grupos funcionales que presentan distintos comportamientos en ambientes ácidos y básicos. En el caso del APTES, se observó que a medida que aumenta el pH desde valores ácidos hasta 7, el valor del potencial disminuye desde valores positivos, debido principalmente a la formación del ion $R - NH_3^+$. En el caso de pH básicos, la diferencia en el potencial con respecto al pH 7, se debe principalmente a la sensibilidad del equipo, por lo que no es posible concluir en este caso.

En el caso de la molécula TSP hidrolizada, producto de la reacción entre el ion carboxilato y los protones presentes en ambiente ácido, específicamente en pH menores a 3, es que se genera una carga superficial positiva, y a medida que disminuye la cantidad de protones, el valor del potencial disminuye a valores negativos producto de la estabilidad del ion carboxilato con carga negativa.

REFERENCIAS

- Aissaoui, N., Bergaoui, L., Landoulsi, J., Lambert, J. F., & Boujday, S. (2012). Silane layers on silicon surfaces: mechanism of interaction, stability, and influence on protein adsorption. *Langmuir*, 28(1), 656–665. <https://doi.org/10.1021/la2036778>
- Alfa chemistry. (n.d.). *Alkyl silane*.
- Anand, S. S., Philip, B. K., & Mehendale, H. M. (2014). Volatile organic compounds. In *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition* (pp. 967–970). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00358-4>
- Arul, C., Moulae, K., Donato, N., Iannazzo, D., Lavanya, D., Neri, G., & Sekar, C. (2021). Temperature modulated Cu-MOF based gas sensor with dual selectivity to acetone and NO₂ at low operating temperatures. *ScienceDirect*, 329.
- Bismarck, A., Boccaccini, A. R., Egia-Ajuriagojeaskoa, E., Ulsenberg, ", & Leutbecher, T. (n.d.). *Surface characterization of glass fibers made from silicate waste: Zeta-potential and contact angle measurements*.
- Buriak, J. M. (1999). *Functionalization of Silicon surfaces for device applications*.
- Catoggio, K., & Technologies, A. (2022). *ATR sampling accessories for the Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer*.
- Chen, Z., Xiang, S., Arman, H. D., Mondal, J. U., Li, P., Zhao, D., & Chen, B. (2011). Three-dimensional pillar-layered copper (II) metal-organic framework with immobilized functional OH groups on pore surfaces for highly selective CO₂/CH₄ and C₂H₂/CH₄ gas sorption at room temperature. *Inorganic Chemistry*, 50(8), 3442–3446. <https://doi.org/10.1021/ic102347b>
- Chile Sustentable. (2017). *Matriz eléctrica y generación a carbón en Chile*.
- Cienytech. (s.f.). *Miscibilidades entre disolventes*. Retrieved April 16, 2024, from <https://es.slideshare.net/jestval/tabla-miscibilidades>
- Cortez, P. (s.f.). *El accesorio de reflexión total atenuada (ATR)*.
- Cristóbal Valenzuela Calahorro. (2005). *Adsorción*.
- Dabrowski, A. (2001). *Adsorption from theory to practice*.
- Del Hoyo, S., & Martínez, B. (2018). *Estudio para la identificación y evaluación de posibles efectos e impactos ambientales producidos por la generación de energía nuclear de potencia en Chile. Informe N°2 Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN)*.

- Dhanapala, B. D., Maglich, D. L., & Anderson, M. E. (2023). Impact of surface functionalization and deposition method on Cu-BDC SURMOF formation, morphology, crystallinity, and stability. *ACS Publications*.
- Dutta, A. (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (Vol. 2, pp. 73–93). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>
- Ebnesajjad, S. (s.f.). *Surface and material characterization techniques*.
- El Mercurio. (2002). *La crisis a partir de 2004*. http://www.economiaynegocios.cl/especiales/especial_energia/Crisis_2c.html
- Faleiro Rodríguez, G., Luis, C., Álvarez, M., & Santiago, S. L. (2016). *Funcionalización de superficies metálicas mediante procesos láser*.
- Fang, X., Zong, B., & Mao, S. (2018). Metal–Organic Framework-based sensors for environmental contaminant sensing. In *Nano-Micro Letters* (Vol. 10, Issue 4). SpringerOpen. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0218-0>
- Forch, R., Schonherr, H., & A. Jenkins, A. T. (2009). *Surface design: applications in bioscience and nanotechnology*.
- Gabarró-Riera, G., Jover, J., Rubio Zuazo, J., Bartolomé, E., & Sañudo, E. C. (2022). Towards large area surface functionalization with luminescent and magnetic lanthanoid complexes. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 9(16), 4160–4170. <https://doi.org/10.1039/d2qi00995a>
- Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*.
- Giridhar, G., Manepalli, R. K. N. R., & Apparao, G. (2017). Contact angle measurement techniques for nanomaterials. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (Vol. 3, pp. 173–195). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00008-6>
- Goel, N., Kunal, K., Kushwaha, A., & Kumar, M. (2023). Metal oxide semiconductors for gas sensing. In *Engineering Reports* (Vol. 5, Issue 6). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/eng2.12604>
- Grdadolnik, J., & Grdadolnik, J. (2022). *ATR-FTIR spectroscopy: Its advantages and limitations*. <https://www.researchgate.net/publication/282592714>
- Griffiths, P. R., & De Haseth, J. A. (2007). *Fourier transform infrared spectrometry* (J. D. Winefordner, Ed.; 2nd ed.).
- Gumustas, M., Sengel-Turk, C. T., Gumustas, A., Ozkan, S. A., & Uslu, B. (2017). Effect of polymer-based nanoparticles on the assay of antimicrobial drug delivery Systems. In *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics* (pp. 67–108). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52725-5.00005-8>

- Hijazi, M., Stambouli, V., Rieu, M., Barnier, V., Tournier, G., Demes, T., Viricelle, J. P., & Pijolat, C. (2018). Synthesis and characterization of tin dioxide thick film modified by APTES in vapor and liquid phases. *Journal of Materials Science*, 53(1), 727–738. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1541-4>
- Hu, H., Gao, L., & Liu, Y. (2022). Hydro-ice-phobic coatings and materials for wind turbine icing mitigation. In *Wind Turbine Icing Physics and Anti-/De-icing Technology* (pp. 135–168). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128245323005003>
- Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. A. (2018). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 13(7), 1521–1538. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>
- Hwang, S. H., Kim, Y. K., Hong, S. H., & Lim, S. K. (2019). Cu/CuO@ZnO hollow nanofiber gas sensor: Effect of hollow nanofiber structure and P–N junction on operating temperature and sensitivity. *Sensors (Switzerland)*, 19(14). <https://doi.org/10.3390/s19143151>
- Ismail, M. F., Islam, M. A., Khorshidi, B., Tehrani-Bagha, A., & Sadrzadeh, M. (2022). Surface characterization of thin-film composite membranes using contact angle technique: Review of quantification strategies and applications. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 299). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102524>
- Khan, J., Iqbal, N., Asghar, A., & Noor, T. (2019). Novel amine functionalized metal organic framework synthesis for enhanced carbon dioxide capture. *Materials Research Express*, 6(10). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3ff8>
- Khoshhesab, Z. M. (2012). Reflectance IR spectroscopy. In *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. InTech. <https://doi.org/10.5772/37180>
- Khoshnevisan, K., & Barkhi, M. (2015). *Zeta potential*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4554.3844>
- Kudalkar, E. M., Deng, Y., Davis, T. N., & Asbury, C. L. (2016). Coverslip cleaning and functionalization for total internal reflection fluorescence microscopy. *Cold Spring Harbor Protocols*, 2016(5), 459–465. <https://doi.org/10.1101/pdb.prot085548>
- Landsiedel, J., Tschannett, J., Lenninger, M., Stroj, S., Domke, M., Bechtold, T., Pham, T., & Aguiló-Aguayo, N. (2023). A siloxane interlayer approach to enhance surface metallization on polyamide fabrics via electroless copper deposition. *ScienceDirect*.
- Lapin, N. A., & Chabal, Y. J. (2009). Infrared characterization of biotinylated silicon oxide surfaces, surface stability, and specific attachment of streptavidin. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(25), 8776–8783. <https://doi.org/10.1021/jp809096m>

- Lin, Y., Li, W. H., Wen, Y., Wang, G. E., Ye, X. L., & Xu, G. (2021). Layer-by-Layer Growth of Preferred-Oriented MOF Thin Film on Nanowire Array for High-Performance Chemiresistive Sensing. *Angewandte Chemie - International Edition*, 60(49), 25758–25761. <https://doi.org/10.1002/anie.202111519>
- 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>
- Luis, J., & Martínez, S. (s.f.). *Posgrado en Ingeniería del agua y del terreno. Curso: Instrumentación y métodos de análisis químico. Tema: Espectroscopía infrarroja*.
- McCabe, W. L., & Smith, J. C. (s.f.). *Operaciones unitarias en Ingeniería Química*. www.FreeLibros.org
- Microtrac. (s.f.). *Medición del potencial Z*. Retrieved April 15, 2024, from <https://www.microtrac.es/es/productos/potencial-zeta/#:~:text=Muy%20a%20menudo%2C%20el%20potencial,tambi%C3%A9n%20se%20denomina%20punto%20isoe%C3%A9lctrico>.
- Ministerio del Medio Ambiente. (2023). *Decreto 5 Establece norma primaria de calidad del aire para el compuesto orgánico volátil benceno*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803678-5.00320-9>
- Miyoshi, K. (2002). *Surface characterization techniques: An overview*. www.sti.nasa.gov
- Norskov, J. K. (1990). Chemisorption on metal surfaces. In *Rep. Prog. Phys* (Vol. 53). <http://iopscience.iop.org/0034-4885/53/10/001>
- Obando, M. A. (2017). *Fundamentación teórica de la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier*.
- Pamei, M., Achumi, A. G., Kahmei, R., Sarkar, A., & Puzari, A. (2022). Functionalized copper metal-organic framework with peroxidase-mimetic activity as an adsorbent for efficient removal of noxious organic dye from aqueous solution. *ScienceDirect*, 340.
- Pascal Goronzy, D. (2019). *Intermolecular interactions and surface properties of Self-Assembled Monolayers of functional Boron clusters*. University of California.
- Pasternack, R. M., Amy, S. R., & Chabal, Y. J. (2008). Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: Dependence on solution temperature. *Langmuir*, 24(22), 12963–12971. <https://doi.org/10.1021/la8024827>
- Ploetz, E., Visser, B., Slingenberg, W., Evers, K., Martinez-Martinez, D., Pei, Y. T., Feringa, B. L., De Hosson, J. T. M., Cordes, T., & Van Dorp, W. F. (2014). Selective functionalization of patterned glass surfaces. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(17), 2606–2615. <https://doi.org/10.1039/c3tb21763a>

- 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>
- Rebolledo S, A. (2017). *Revolución Energética en Chile Energía*.
- Schramm, C. (2020). High temperature ATR-FTIR characterization of the interaction of polycarboxylic acids and organotrialkoxysilanes with cellulosic material. *Spectrochemical Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 243.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118815>
- Schwartz, D. K. (2001). *Mechanisms and kinetics of Self-Assembled Monolayer formation*.
www.annualreviews.org
- Sciuto, E. L., Bongiorno, C., Scandurra, A., Petralia, S., Cosentino, T., Conoci, S., Sinatra, F., & Libertino, S. (2018). Functionalization of bulk SiO₂ surface with biomolecules for sensing applications: Structural and functional characterizations. In *Chemosensors* (Vol. 6, Issue 4). MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors6040059>
- Shi, S. (s.f.). *Effects of Silicon Oxides as Substrates for Graphene-based Gas Sensor*.
- Smith, E. A., & Chen, W. (2008). How to prevent the loss of surface functionality derived from aminosilanes. *Langmuir*, 24(21), 12405–12409.
<https://doi.org/10.1021/la802234x>
- Snyder, G. H., Matichenkov, V. V., & Datnoff, L. E. (2006). Silicon. In *Handbook of plant nutrition* (1st ed.).
- Specac. (s.f.). *Everything you need to know about ATR-FTIR spectroscopy*.
- Sypabekova, M., Hagemann, A., Rho, D., & Kim, S. (2023a). Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) deposition methods on oxide surfaces in solution and vapor phases for biosensing applications.
- Sypabekova, M., Hagemann, A., Rho, D., & Kim, S. (2023b). 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>
- Tanner, P. A. (s.f.). *IR instrumentation*. <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/scidex.html>
- ThermoFisher Scientific. (s.f.). *Recursos del microscopio y espectrómetro FTIR Thermo Scientific*. Retrieved April 12, 2024, from
<https://www.thermofisher.com/cl/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/molecular-spectroscopy/fourier-transform-infrared-spectroscopy/resources/ftir-spectroscopy-academy.html>

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Torres, R., & García, N. (2021). *Matriz energética eléctrica del país Consideraciones sobre su suficiencia Autores*.
- Toworfe, G. K., Composto, R. J., Shapiro, I. M., & Ducheyne, P. (2006). Nucleation and growth of calcium phosphate on amine-, carboxyl- and hydroxyl-silane self-assembled monolayers. *Biomaterials*, 27(4), 631–642. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.06.017>
- Trujillo, D. (s.f.). *HUB Ambiental recibe equipamiento de última generación para monitoreo del aire en Quintero y Puchuncaví*.
- Upadhyay, R. K., & Kumaraswamidhas, L. A. (2018). Bearing failure issues and corrective measures through surface engineering. In *Handbook of Materials Failure Analysis: with Case Studies from the Construction Industries* (pp. 209–233). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101928-3.00011-2>
- Vij Editor, D. R. (s.f.). *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*.
- Visión, U., Larrea Basterra, M., Pelegry, E. Á., Rodríguez, J., Prólogo, G., & Grossi, J. R. (2017). *El sector energético en Chile*.
- Vivanco Font, E. (2022). *Zonas de sacrificio en Chile: Quintero-Puchuncaví, Coronel, Mejillones, Tocopilla y Huasco*.
- Zahmouli, N., Marini, S., Guediri, M., Mansour, N. Ben, Hjiri, M., El Mir, L., Espro, C., Neri, G., & Leonardi, S. G. (2018). Nanostructured nickel on porous carbon-silica matrix as an efficient electrocatalytic material for a non-enzymatic glucose sensor. *Chemosensors*, 6(4). <https://doi.org/10.3390/chemosensors6040054>
- Zhou, H. C., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2012). Introduction to metal-organic frameworks. In *Chemical Reviews* (Vol. 112, Issue 2, pp. 673–674). <https://doi.org/10.1021/cr300014x>
- Zisman, W. A. (1964). *Contact angle, wettability, and adhesion* (F. M. Fowkes, Ed.).

ANEXOS

A. Valores de polaridad de distintos solventes

Tabla A.1: Miscibilidad entre distintos solventes (Cienytech, s.f.)

Índice de polaridad	Disolvente	Viscosidad cP, 20°C	Punto de ebullición °C (1 atm)	Número de miscibilidad (M)	Corte (nm) Lambda
-0.3	N-decano	0.92	174.1	29	
-0.4	Iso-octano	0.50	99.2	29	210
0.0	N-hexano	0.313	68.7	29	
0.0	Ciclohexano	0.98	80.7	28	210
1.7	Éter butílico	0.70	142.2	26	
1.8	Trietilamina	0.38	89.5	26	
2.2	Éter isopropílico	0.33	68.3		210
2.3	Tolueno	0.59	100.6	23	285
2.4	P-xileno	0.70	138.0	24	290
3.0	Benceno	0.65	80.1	21	280
3.3	Éter bencílico	5.33	288.3		
3.4	Cloruro de metileno	0.44	39.8	20	245
3.7	Cloruro de etileno	0.79	83.5	20	
3.9	Alcohol butílico	3.00	117.7		
3.9	Butanol	3.01	177.7	15	
4.2	Tetrahidrofurano	0.55	66.0	17	220
4.3	Acetato de etilo	0.47	77.1	19	260
4.3	1-propanol	2.30	97.2	15	210
4.3	2-propanol	2.35	117.7	15	
4.4	Acetato de metilo	0.45	56.3	15, 17	260
4.5	Metiloetilcetona	0.43	80.0	17	330
4.5	Ciclohexanona	2.24	155.7	28	210
4.5	Nitrobenceno	2.03	210.8	14, 20	
4.6	Benzonitrilo	1.22	191.1	15, 19	
4.8	Dioxano	1.54	101.3	17	220
5.2	Etanol	1.20	78.3	14	210
5.3	Piridina	0.94	115.3	16	305
5.3	Nitroetano	0.68	114.0		
5.4	Acetona	0.32	56.3	15, 17	330
5.5	Alcohol bencílico	5.80	205.5	13	
5.7	Metoxietanol	1.72	124.6	13	
6.2	Acetonitrilo	0.37	81.6	11, 17	190
6.2	Ácido acético	1.26	117.9	14	
6.4	Dimetilformamida	0.90	153.0	12	
6.5	Dimetilsulfoxida	2.24	189.0	9	
6.6	Metanol	0.60	64.7	12	210
7.3	Formamida	3.76	210.5	3	
9.0	Agua	1.00	100.0		