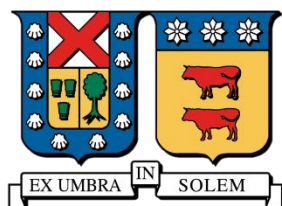


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
SANTIAGO-CHILE



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES FUNCIONALES PARA PROCESOS QUÍMICOS INDUSTRIALES

CECILIA ANDREA BUSTAMANTE ANDRADE

TESIS PARA OPTAR AL GRADO MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
QUÍMICA

PROFESORA GUÍA: DRA. TANIA SANDOVAL
PROFESORA CO-GUÍA: DR. IVÁN CORNEJO
PROFESORA EXTERNA: DRA. MÓNICA SOLER

Agosto - 2025



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

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

Título del trabajo: Síntesis y caracterización de materiales funcionales para procesos químicos industriales

Nombre del candidato(a): Cecilia Andrea Bustamante Andrade

Carrera / Grado: Magíster en Ciencias de la Ingeniería Química

Campus: Casa Central Valparaíso ; **Departamento:** Ingeniería Química y Ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

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

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

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL

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

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

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

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

4.- FIRMAS

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

Fecha: 22-09-2025

; Firma:

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 22-09-2025

; Firma:

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

Agradecimientos

Hoy con este trabajo, llega a su fin una de las etapas más importante, que me ha permitido descubrir un mundo totalmente nuevo, conocer otros lugares y personas, y abrir posibilidades que sólo existían en mis sueños de chiquitita.

Creo firmemente que a lo largo de la vida hay momentos y personas que marcan un antes y un después, y sin duda una de ellas es la profesora Tania Sandoval. Su guía, acompañamiento y enseñanzas es fuente de inspiración. Todos estos años de trabajo conjunto me han hecho ser una persona completamente distinta, con mucho más conocimiento, aprendizaje y herramientas que abren un sinfín de posibilidades, y que me permiten poder seguir desarrollándome en lo que me gusta: la investigación.

De esta misma forma, agradecer a la profesora Mónica Soler, quién no solo abrió las puertas de su laboratorio para poder desarrollar este trabajo, sino que también confió en mis capacidades y conocimiento. Por sus palabras de aliento en momentos de cuestionamientos, que me permitieron seguir adelante a pesar de las dificultades del camino. Al profesor Iván Cornejo, ya que, si bien me incorporé a un proyecto de un área nueva para mí y que se encontraba en marcha, siempre sentí el apoyo y acompañamiento, y la pertenencia a un equipo en el que podía aportar mi granito de arena.

A mis amigos, quienes constantemente me enseñan a ser una mejor persona, en especial a mi Vane, por estar siempre, en los días buenos y malos, y quién me ha hecho comprender que la vida es mucho más bonita con una amistad como la suya. A Marco, Amanda, Coni, Valecita, Seba, Paula, Pablo y Manu, por acompañarme durante mi época universitaria, celebrando conmigo cada una de mis alegrías, su presencia ha sido sinónimo de mucho amor y cariño. Gracias a Rafa, Brayan, Andrés y Rojitas, cuán afortunada soy de su amistad y de haber podido acompañarnos en ese viaje tan bonito, y me alegra pensar en todo el camino que nos queda por recorrer.

A mi prima Valesca, quién ha estado siempre al pie del cañón, dándome ánimos, consejos y amor que han llegado a mi sin importar distancias. A mis hermanos, Valentina y Juan Daniel, quienes siempre han creído en mí, son el motor que me inspira a ser mejor. A mis padres, María Cecilia y Juan, gran parte de quién soy hoy es gracias a ustedes, a sus valores y amor

entregados. Gracias por permitirme vivir la vida con libertad, por enseñarme siempre a perseguir mis sueños. Finalmente, agradecer a esa Ceci pequeña que siempre quiso y soñó con descubrir nuevos lugares y vivir nuevas experiencias. Que aceptó con miedo oportunidades pero que hoy me permiten estar donde estoy.

Hoy comienzo una nueva etapa, completamente desafiante y lejos de casa, pero sé que estará llena de nuevas posibilidades que me permitirán ampliar horizontes y conocimiento. Será difícil estar lejos de quienes quiero, pero hoy más que nunca siento su amor y apoyo. Gracias infinitas.

Dedicatoria

A mi familia y amigos, por acompañar siempre.

Resumen

La manipulación de superficies para el desarrollo de nuevos materiales funcionales juega un rol importante en el área de la ciencia y tecnología, permitiendo modificar propiedades y añadir nuevas funcionalidades a los materiales para cumplir con las necesidades y requerimientos del mundo actual.

Chile específicamente, está migrando hacia la descarbonización de su matriz energética y transitando hacia la utilización de fuentes de energías renovables, trabajo conjunto que permitirá reducir nuestra huella contaminante en el mundo. Bajo este contexto surge la necesidad de desarrollar nuevos métodos de sensado de contaminantes emergentes en zonas de sacrificio de nuestro país y disminuir el costo de producción de materiales obtenidos a partir de fuentes no convencionales. Para ello, en el primer caso se trabajará modificando un material existente, añadiéndole nuevas funcionalidades y características, en el segundo, conociendo los requerimientos y necesidades que se deben suplir, se sintetizará un material que cumpla con las condiciones preestablecidas.

Es por esto que en este trabajo se plantea estudiar las bases del desarrollo de nuevos materiales funcionales a través de la modificación de superficies de silicio(100) con distintas terminaciones (hidrogenadas, hidroxiladas y cloradas) para la posterior adsorción de anilina y piridina; y la síntesis del catalizador molibdato de bismuto en fase Alpha. Para ello, se diseñará una metodología de trabajo, y posteriormente se caracterizarán los resultados mediante distintas técnicas, como espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM), reflectancia total atenuada – espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (ATR-FTIR), ángulo de contacto, difracción de rayos X, espectroscopía con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía UV-Vis, las que en conjunto permitirán entender y confirmar los procesos asociados.

El trabajo desarrollado durante esta investigación confirma la adsorción de anilina y piridina sobre las superficies de silicio(100) con distintas terminaciones y también la obtención de la fase de interés del catalizador molibdato de bismuto, bajo las condiciones de síntesis determinadas como parte del protocolo de desarrollo de nuevos materiales funcionales.

Abstract

Manipulating surfaces to develop new functional materials is important in science and technology, as it allows properties to be modified and new functionalities added to materials to meet today's needs and requirements.

Specifically, Chile is transitioning towards decarbonizing its energy matrix and embracing renewable energy sources, a collaborative effort that will diminish our global environmental footprint. In this context, there is a need to develop new methods of sensing emerging pollutants in our country's sacrifice zones and to reduce the production cost of materials obtained from unconventional sources. To achieve this, we will first modify existing materials to add new functionalities and characteristics. Secondly, we will synthesize a material that meets the pre-established conditions based on the requirements and needs to be met.

In this work, we propose studying the development of new functional materials by modifying silicon(100) surfaces with different terminations (hydrogenated, hydroxylated and chlorinated) for the subsequent adsorption of aniline and pyridine, as well as synthesizing the catalyst bismuth molybdate in the alpha phase. To this end, we will design a working methodology and later characterize the results using various techniques, including X-ray spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM), attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), contact angle measurement, X-ray diffraction and UV-Vis spectroscopy. These techniques will enable us to understand and confirm the associated processes.

This research confirms the adsorption of aniline and pyridine on silicon(100) surfaces with different terminations, as well as the production of the desired bismuth molybdate catalyst phase under the synthesis conditions determined as part of the protocol for developing new functional materials.

Glosario

Símbolo	Significado
ϵ	Coefficiente de extinción molar
λ	Longitud de onda
μm	Micrómetro
π	3.14
φ	Valor <i>work function</i>
%v/v	Porcentaje volumen-volumen
*	Representación de un sitio de la superficie
€/kg	Euro por kilogramo
°C	Grados Celsius
A	Armstrong
cos	Coseno
d	Profundidad de penetración
d_p	Profundidad de penetración del haz infrarrojo en el cristal
E	Energía
eV	Electronvoltio
f	frecuencia
F	Fuerza
h	Constante de Planck
k	Constante elástica
M	Molaridad (mol/L)
m_1, m_2	Masa de los átomos o grupos funcionales de un enlace
mbar	Milibar
min	Minutos
mL	Mililitros
n_1	Índice de refracción del cristal
n_2	Índice de refracción de la muestra
nm	Nanómetro
sin	Seno
Torr	Torricelli

USD/kg	Dólar por kilogramo
x	Deflexión del cantilever
Siglas	Significado
A	Absorbancia
AFM	<i>Atomic force microscopy</i> , microscopía de fuerza atómica
aka	<i>As known as</i> , conocido como
Al	Aluminio
Al $\kappa\alpha$	Aluminio k-alpha
APTES	3-aminopropiltriethoxisilano
ATR	<i>Attenuate total reflection</i> , Reflexión total atenuada
BE	Binding energy, energía de enlace
<i>Beamsplitter</i>	Divisor de haz
<i>Bending</i>	Modo vibracional de cambios en el ángulo
Bi/Mo	Razón bismuto sobre molibdato
<i>Buffer</i>	Solución búfer
<i>Bulk</i>	Volumen principal de una superficie
C ₃ H ₃ N	Acrilonitrilo
C ₃ H ₆	Propileno
<i>Cantilever</i>	Voladizo
CH ₄	Metano
Cl	Cloro
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
CPTES	Cloropropil-trietoxisilano
<i>Crystal X-ray monochromator</i>	Cristal monocromador de rayos X
Cu ⁺²	Ion cobre
Cu ₂ (BDC) ₂ (BPY)	MOF cobre BDC
Cu ₂ O	Óxido de cobre

DTGS	Detector de sulfato de triglicina deuterado
<i>Electron gun</i>	Pistola de electrones
<i>Etching</i>	Grabado
<i>Ex-situ</i>	Fuera del sitio
Fe	Hierro
Fe _{1-x} O	Wustita
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	Lecho catalítico de
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FT	<i>Fourier transform</i> , transformada de Fourier
FT-IR	<i>Fourier transform infrared</i> , infrarrojo con transformada de Fourier
<i>Fuel oil</i>	Fuel
FunSED	Superficies funcionalizadas para la detección ambiental
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> , ancho total a la mitad del máximo
<i>Gas-phase</i>	Reacciones en fase gaseosa
GC-MS	Cromatógrafo de gases asociado a un detector de masa
Ge	Germanio
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
HB	Proceso de Haber-Bosch
HCN	Cianuro de hidrógeno
HF	Ácido
I	Intensidad del haz incidente
I ₀	Intensidad que abandona la muestra
<i>Ionization cross section</i>	Sección eficaz de ionización
IR	Espectroscopía infrarroja
KBr	Bromuro de potasio
KE	<i>Kinetic energy</i> , energía cinética
<i>Layer by layer</i>	Crecimiento capa por capa

<i>Linewidth</i>	Ancho de línea
<i>Linker</i>	Enlazador
MB	<i>Metilene blue</i> , azul de metileno
MCT	Detector de cadmio
Mg	Magnesio
MP ₁₀	Material particulado 10
MP _{2.5}	Material particulado 2.5
MOF	<i>Metal organic framework</i> , estructura metal orgánica
MoO ₃	Óxido de molibdeno
N ₂	Nitrógeno
NH ₃	Amoniacó
NiO	Óxido de níquel
NIST	National Institute of Standards and Technology
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
NO _x	Óxidos de nitrógeno
O ₂	Oxígeno
O ₃	Ozono
-OH	Grupos hidroxilo
Pb ⁺²	Ion plomo
<i>Peaks</i>	Picos
PEM	<i>Proton exchange membrane</i> ,
<i>Photo detector</i>	Foto detector
<i>Piezo scanner</i>	Escáner piezoeléctrico
R-1	Reactor 1, producción de amoniacó
R-2	Reactor 2, producción de acrilonitrilo
R-3	Reactor bifuncional
RCA	<i>Radio Corporation of America</i>
S-1	Separador 1, producción de amoniacó
S-2	Separador 1, producción de acrilonitrilo
S-22	Separador 2, producción de acrilonitrilo
S-23	Separador 3, producción de acrilonitrilo

S-3	Separador 1, reacción bifuncional
S-32	Separador 2, reacción bifuncional
S-33	Separador 3, reacción bifuncional
SAM	<i>Self-assembled monolayer</i> , monocapa autoensamblada
SC-1	Solución estándar 1
SC-2	Solución estándar 2
SEN	Sistema Eléctrico Nacional
Si	Silicio
Si ₃ N ₄	Nitruro de silicio
Si-Cl	Superficie de silicio con terminación clorada
Si-H	Superficie de silicio con terminación hidrogenada
Si-N	Enlace silicio nitrógeno
SiO ₂	Óxido de silicio
Si-OH	Superficie de silicio con terminación hidroxilada
SnO ₂	Dióxido de estaño
SO ₂	Dióxido de azufre
SOECS	<i>Fuel cell</i> operando en reversa
<i>Stretching</i>	Modo vibracional de estiramiento
SURMOF	Estructuras metal orgánicas montadas en superficies
<i>Survey</i>	Espectro
<i>Take-off</i>	Ángulo de medición XPS
THF	Tetrahidrofurano
TiO ₂	Dióxido de titanio
<i>Tip</i>	Punta
UHV	<i>Ultra-high vacuum</i> , vacío ultra alto
UV-Vis	Espectroscopía UV-visible
<i>Water gas shift reaction</i>	Reacción de desplazamiento de agua por gas
<i>Wet-chemistry</i>	Reacciones en solución
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , espectroscopía foto electrónica de rayos X

<i>X-ray anode</i>	Ánodo de alto voltaje
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , difracción de rayos X
ZnO	Óxido de zinc
ZnSe	Selenuro de Zinc

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	17
1. OBJETIVOS.....	22
2. MARCO TEÓRICO	23
2.1. Funcionalización de superficies de silicio	23
2.2. Síntesis catalizador bifuncional	29
2.3. Técnicas de caracterización	35
2.3.1. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (XPS)	35
2.3.2. <i>Fourier transform infrared</i> (FT-IR) spectroscopy	39
2.3.3. <i>Atomic force microscopy</i> (AFM) ¹²⁶	47
2.3.4. Goniómetro de ángulo de contacto ¹²⁷	48
2.3.5. <i>X-ray diffraction</i> (XRD) ¹³³	51
2.3.6. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) ¹³⁹	54
3. MATERIALES Y MÉTODOS	56
3.1. Modificación de superficies de silicio	56
3.1.1. Funcionalización de superficies silicio(100)—OH y silicio(100)—H	56
3.1.1.1. Metodología de síntesis	57
3.1.1.2. Caracterización de las superficies.....	58
3.1.2. Funcionalización de superficies silicio(100)—Cl.....	58
3.1.2.1. Metodología de síntesis	59
3.1.2.2. Caracterización de las superficies.....	60
3.2. Catalizador molibdato de bismuto para la oxidación de propileno a acrilonitrilo	61
3.2.1. Materiales y solventes	61
3.2.2. Metodología de síntesis	61
3.2.3. Equipos de caracterización	62

4. RESULTADOS.....	63
4.1. Modificación de superficies de silicio.....	63
4.1.1. Superficies de silicio(100) con terminación —OH y —H.....	64
4.1.2. Superficies de silicio(100) con terminación —Cl.....	70
4.2. Síntesis catalizador molibdato de bismuto	77
4.1.2. FTIR.....	77
4.1.3. X-ray diffraction (XRD).....	79
4.1.4. UV- vis.....	80
5. CONCLUSIONES	82
REFERENCIAS	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Distribución de generación eléctrica en Chile, elaborada a partir de cifras del Coordinador Eléctrico Nacional. ⁹	18
Figura 1.2: Países a nivel global, con mayor atractivo para invertir en energías renovables. Obtenido desde Gobierno de Chile. Fuente: Ranking RECAI elaborado por EY	20
Figura 2.1: Potencial de Lennard-Jones del hidrógeno molecular.....	24
Figura 2.2: Representación de una monocapa autoensamblada. Elaboración propia.....	25
Figura 2.3: Esquema representativo de crecimiento MOF sobre una superficie. Elaboración propia.....	26
Figura 2.4: Moléculas orgánicas de interés: a. 4,4 bipyridina, b. 4-aminopiridina, c. anilina y d. piridina.....	28
Figura 2.5: Esquema simplificado de producción de amoníaco con recirculación de subproductos no convertidos. R-1: reactor 1, S-1: separador 1. Elaboración propia.	30
Figura 2.6: Mecanismo de reacción formación de amoníaco sobre una superficie catalítica. ⁹³ Reproducción con permiso de Elsevier, copyright 2025.	31
Figura 2.7: Esquema simplificado de producción de acrilonitrilo. R-2: reactor, S-2, S-22, S-23: separador 1, 2 y 3, respectivamente. Elaboración propia.	33
Figura 2.8: Mecanismo de reacción para la formación de acrilonitrilo. ¹⁰⁶	34
Figura 2.9: Esquema representativo de la síntesis directa de acrilonitrilo en reactor bifuncional (R-3). S-3, S-32, S-33 corresponden a separadores de los flujos del proceso. Elaboración propia.....	35
Figura 2.10: Representación de la emisión de un fotoelectrón como resultado del bombardeo de rayos X a la muestra. Elaboración propia.	37
Figura 2.11: Diagrama esquemático de los componentes de un instrumento XPS. Obtenido de “X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS; aka Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)” por Malgorzata Kot, 2021. Obra de dominio público.	38
Figura 2.12: Modos vibracionales de tensión y flexión de las moléculas. Elaboración propia.	41
Figura 2.13: Diagrama de funcionamiento FT-IR. Elaboración propia.....	43
Figura 2.14: Esquema representativo del proceso de medición en transmitancia. Elaboración propia.....	44

Figura 2.15: Representación de un haz infrarrojo en medición ATR-FTIR. Elaboración propia.....	45
Figura 2.16: Layout accesorio VeeMAX III (PikeTech, s.f.).....	46
Figura 2.17: Elementos básicos de microscopía de fuerza atómica. Elaboración propia.	48
Figura 2.18: Gota de agua depositada sobre una superficie donde se esquematizan las 3 fases actuando. Elaboración propia.	49
Figura 2.19: Configuración ángulo de contacto. Elaboración propia.....	50
Figura 2.20: Representación de la hidroafinidad de la superficie en función del valor del ángulo de contacto. Elaboración propia.	50
Figura 2.21: Representación de una celda unitaria. Donde x, y, z corresponden a los ejes del sistema, a, b y c largo de cada una de las aristas, y α , β y γ ángulos asociados a cada uno de los ejes. Elaboración propia.....	51
Figura 2.22: Representación del patrón de difracción de rayos X. Donde d corresponde a la distancia entre átomos.	53
Figura 2.23: Posibles transiciones energéticas en las regiones UV-Vis. Elaboración propia.	54
Figura 2.24: Instrumentación del espectrómetro UV-Vis. Elaboración propia.....	56
Figura 3.1: Etapa final de la síntesis del catalizador de bismuto en fase Alpha.	62
Figura 4.1: Resumen de los espectros XPS de alta resolución N(1s), Cl(2p) y Si(2p) de las superficies de Si(111)-Cl reaccionadas con anilina pura a 180°C (a.), 2% para-fluoroanilina a 60 °C en tetrahidrofurano THF (solvente) (b.) y 2% anilina en THF a 60°C (c). Obtenido con permiso de (Cui et al., 2014). Copyright 2014 American Chemical Society.....	63
Figura 4.2: Espectros N(1s), C(1s) y Si(2p) alta resolución para la molécula de anilina En color negro se presentan los controles (superficie sin reaccionar), en rojo y azul superficie hidroxilada e hidrogenada posterior al proceso de funcionalización, respectivamente.	65
Figura 4.3: Espectros N(1s), C(1s) y Si(2p) alta resolución para la molécula de piridina. En color negro se presentan los controles (superficie sin reaccionar), en rojo y azul superficie hidroxilada e hidrogenada posterior al proceso de funcionalización, respectivamente.	67
Figura 4.4: Resultados AFM de la funcionalización de (a) Si(100) —OH y (b) Si(100) —H con anilina.....	69

Figura 4.5: Resultados AFM de la funcionalización de Si(100) —H con piridina, (a) control, (b) 1 limpieza post reacción, y (c) limpieza con mesitileno, acetona, etanol y agua desionizada.	69
Figura 4.6: Resultados AFM de la funcionalización de Si(100) —OH con piridina, (d) control, (e) 1 limpieza post reacción, y (f) limpieza con mesitileno, acetona, etanol y agua desionizada.	70
Figura 4.7: Espectro infrarrojo de anilina (izquierda) y piridina (derecha). Obtenidos desde National Institute of Standards and Technology (NIST).	72
Figura 4.8: Espectro infrarrojo superficie de silicio clorada y posterior adsorción de anilina (a) y piridina (b).	73
Figura 4.9: Espectro IR silicio(100): sin modificar (negro), con terminación clorada (rojo) y superficie de con terminación clorada y posterior reacción con anilina (azul).	74
Figura 4.10: Espectro IR silicio(100): sin modificar (negro), con terminación clorada (rojo) y superficie de con terminación clorada y posterior reacción con piridina (azul).	75
Figura 4.11: Caracterización funcionalización de superficies de silicio con terminación clorada para posterior ensamblaje de anilina y piridina.	77
Figura 4.12: Espectro infrarrojo catalizador molibdato de bismuto en fase Alpha.	78
Figura 4.13: Estructura molecular del catalizador molibdato de bismuto en fase Alpha. Obtenido de National Center for Biotechnology Information (2025). PubChem Compound Summary for CID 56845529, Bismuth(III) molybdate. Retrieved June 29, 2025, from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bismuth_III_-molybdate	78
Figura 4.14: Difracción de rayos X catalizador molibdato de bismuto en fase Alpha.	80
Figura 4.15: Espectro UV-Vis del catalizador en fase Alpha.	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.6.2.1: Valores de ángulo efectivo calculados para el cristal de germanio, obtenidos de PIKE Technologies.	47
Tabla 3.1.1: Parámetros de reacción superficies cloradas.	60
Tabla 5.1.1: Modos vibracionales moléculas anilina y piridina en solución.	72
Tabla 5.2.1: Asignación peaks presentes en el espectro IR.	79

1. INTRODUCCIÓN

Dentro del área de investigación de la nanotecnología y particularmente de la ciencia de los materiales, la manipulación de superficies se ha convertido en un pilar fundamental que permite modificar las propiedades y funcionalidades de los materiales con el fin de cumplir las necesidades y demandas del mundo actual.¹ El desarrollo de nuevos materiales juega un rol importante en el área de la ciencia y tecnología², así como en el almacenamiento de energía³, industria aeroespacial⁴, salud⁵, tecnología militar,⁶ e incluso en la industria alimentaria,⁷ por mencionar algunos de ellos.

Las propiedades de los materiales no están determinadas únicamente por su composición y estructuras inherentes, sino también por las interfaces generadas por los distintos componentes y fases, los que ejercen una gran influencia sobre el comportamiento, características y rendimientos de estos. El entendimiento y manipulación de estas interfaces desarrolla un papel fundamental en la ciencia de materiales e ingeniería, pudiendo mejorar las funcionalidades y optimizar ciertas características de interés,¹ ya que muchos de ellos presentan distintas propiedades en la superficie en comparación con el *bulk* del mismo.⁸

Es por esta razón que se hace necesario entender el proceso de modificación de superficies, ya que sus características resultan ser clave en la configuración y posibles aplicaciones del material. Podemos observar el proceso desde dos puntos de partida, el primero es aquel en que contamos con el material, pero es necesario modificar su superficie para añadirle características de interés, y el segundo, aquel en que sólo conocemos la aplicación, pero el material aún debe ser sintetizado. A continuación, se describen en detalle y con ejemplos, ambos casos.

Debido a la actual crisis climática, es necesario migrar hacia alternativas energéticas limpias y amigables con el medio ambiente. Si bien Chile está transitando hacia la descarbonización de su matriz energética, según datos del Sistema Eléctrico Nacional (SEN), hasta el año 2020 la producción de electricidad se basó principalmente en carbón, gas natural y fuentes hídricas, con un porcentaje que oscila entre el 45% y 67%,⁹ tal como se observa en la Figura 1.1.

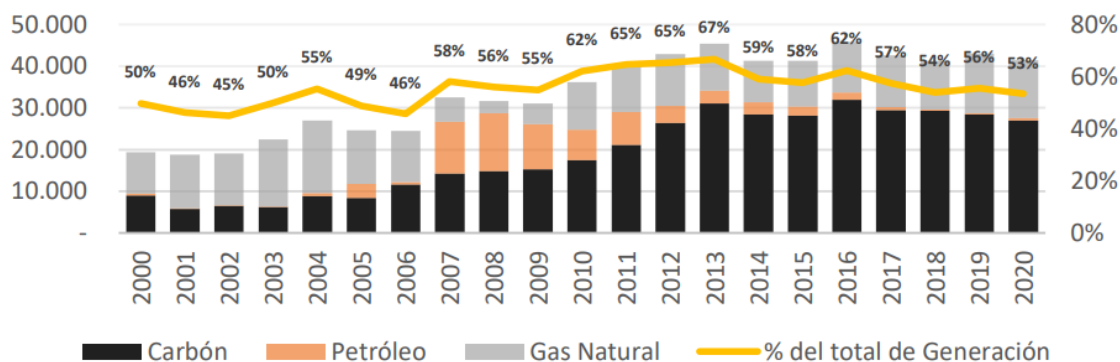


Figura 1.1: Distribución de generación eléctrica en Chile, elaborada a partir de cifras del Coordinador Eléctrico Nacional.⁹

Gran parte de este aporte proviene de centrales termoeléctricas, industria que basa su funcionamiento en el ciclo termodinámico de agua-vapor, utilizando distintos tipos de combustibles fósiles como el carbón, *fuel oil* o gas natural, y que a su vez emite una gran cantidad de contaminantes como dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), material particulado 2.5 (MP_{2.5}) y 10 (MP₁₀), hidrocarburos, compuestos orgánicos volátiles (COVs), arsénico, plomo, entre otros.¹⁰

Desde el punto de vista legislativo, Chile cuenta con una normativa primaria para compuestos como plomo, CO, dióxido de nitrógeno (NO₂), SO₂, ozono (O₃), material particulado 2.5 (MP_{2.5}) y 10 (MP₁₀), en las 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 medio 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 benceno¹¹ y no así en compuestos como tolueno, etilbenceno y xilenos, que también han sido detectados como residuos de esta industria. Este tipo de compuestos se evaporan fácilmente a temperatura ambiente y la exposición puede provocar irritación de los ojos y vías respiratorias, dolores de cabeza, mareos, trastornos visuales, reacciones alérgicas, fatiga y trastornos de la memoria.¹²

Actualmente existe una ley que prohíbe la instalación y funcionamiento de centrales termoeléctricas a carbón desde diciembre del 2025, aunque sólo 18 de las 29 empresas han firmado el plan de cierre propuesto. Estas industrias se distribuyen a lo largo de 8 comunas de Chile, no obstante, la generación y carga ambiental se concentra en sólo 5 de ellas: 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%,¹³ zonas en las que se han superado, en distintos periodos y de manera repetitiva, las normas de calidad del aire, siendo declaradas zonas saturadas de contaminantes atmosféricos y sometidas a planes de descontaminación,¹³ por lo que han sido denominadas por la población como “zonas de sacrificio”.¹⁴

En las comunas de Quintero y Puchuncaví se utilizan equipos de tipo electroquímico GrayWolf como medidores y monitores de compuestos orgánicos volátiles, NO₂, ácido sulfhídrico (H₂S) y dióxido de azufre (SO₂),¹⁵ en conjunto con cromatografía de gases asociada a un detector de masa (GC-MS) de la universidad de Playa Ancha, la que permite identificar los gases que son emitidos.¹⁶ A pesar de que son tecnologías que aportan a la detección de los contaminantes, requieren mejorar la rapidez, sensibilidad, selectividad y eficiencia de sensado.

En este contexto surge la idea de utilizar estructuras metal orgánicas (MOF) montadas en superficie (SURMOFs por sus siglas en inglés) como método de detección, debido a que presentan características de interés como alta porosidad y área superficial, tamaño de poro adaptable y altamente selectivas;¹⁷ y que también, pueden ser utilizadas como depósitos de almacenamiento de gases.^{18,19}

Para poder utilizar el MOF como método de sensado y, además, mejorar su estabilidad, es necesario anclar dicha estructura a una superficie mediante la formación de una monocapa autoensamblada o SAM, es decir, modificar la superficie de un material previamente desarrollada, cambiando su estructura química.

En este contexto el proyecto FunSED o Superficies Funcionalizadas para la Detección Ambiental, reúne a un grupo interdisciplinario de investigadores con experiencia en modelamiento de primeros principios, síntesis y caracterización de materiales, cuyo principal

objetivo es estudiar y preparar nuevos materiales del tipo MOF y SURMOF para la detección de contaminantes en Chile.

Por otro lado, otras soluciones científico-tecnológicas para reducir el impacto de los combustibles fósiles y su contaminación asociada, es dejar de producirlos. En este caso, existe una gran área de investigación centrada en la producción de combustibles verdes, como hidrógeno verde,²⁰ metanol verde, o el uso de biomasa para la producción de combustibles renovables que puedan reemplazar las fuentes tradicionales, los que no generarían contaminantes que actualmente se encuentran presentes en zonas de sacrificio y, además, lograría apresurar el cierre de las centrales termoeléctricas a lo largo de nuestro país. Este esfuerzo se encuentra alineado también con los desafíos que se presentan para enfrentar el cambio climático y sus consecuencias, y los diversos compromisos que Chile ha realizado para reducir las emisiones de contaminantes²¹ y transitar hacia la utilización de alternativas no convencionales que replacen los combustibles fósiles, tanto para la generación de energía como para la producción de materiales derivados del petróleo. A lo largo de los años, nuestro país se ha consolidado como líder en la industria de las energías no convencionales, generando gran interés para invertir en este sector, tal como se muestra en la Figura 1.2 a continuación.

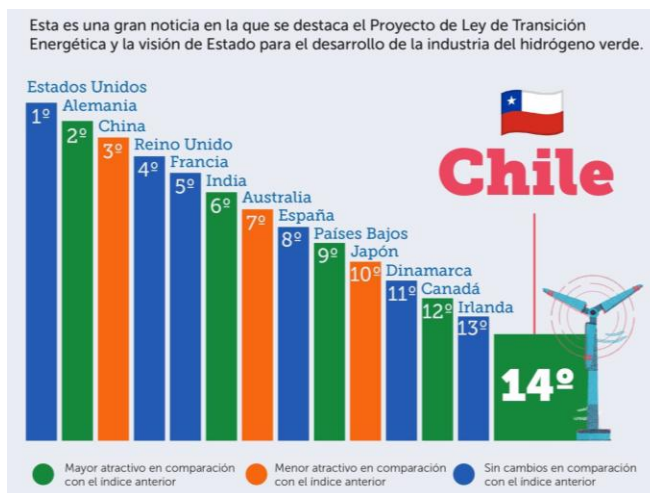


Figura 1.2: Países a nivel global, con mayor atractivo para invertir en energías renovables.

Obtenido desde Gobierno de Chile. Fuente: Ranking RECAI elaborado por EY

Bajo este contexto, Chile tiene la capacidad para producir materiales a partir de hidrógeno verde debido al potencial de nuestro país en energías renovables,²⁰ sin embargo, es necesario lograr disminuir el costo de producción en comparación con aquellos producidos con hidrógeno fósil. Según datos presentados por el Ministerio de Energía, específicamente en el Plan de Acción de Hidrógeno Verde, el costo de producción de este varía entre 4 y 5.5 USD/kg en Chile, en comparación con el hidrógeno producido a partir de gas natural, cuyo costo alcanza los 2 €/kg. Según datos presentados por IRENA en el 2019, el costo promedio para producir hidrógeno a partir de energía solar y eólica, alcanzan valores de entre 3 y 4 USD/kg a diferencia del 1.5 USD/kg generado por gas natural. Es por esta razón que también, la generación de productos químicos a partir de hidrógeno verde presenta un alto costo, a diferencia de aquellos generados por combustibles fósiles.

Pese a los esfuerzos que se están realizando, no se puede precisar un año en que el hidrógeno verde sea competitivo frente a las fuentes de energía convencionales, es por esto, que una de las formas de ayudar a disminuir el impacto que generan los combustibles fósiles, es desarrollar productos químicos derivados del hidrógeno verde, que sean competitivos a nivel industrial. En este sentido, es posible producir amoníaco (NH_3) y posteriormente acrilonitrilo ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$), a partir de hidrógeno verde o fósil. Este último compuesto es de especial interés debido a que puede ser utilizado para la producción de plásticos,^{22,23} resinas, elastómeros y fibras sintéticas, así como para fabricar fibras de carbono empleadas en la industria aeronáutica, espacial y de defensa,²⁴ y se obtiene mediante un proceso de amoxidación catalítica de propileno en presencia del catalizador molibdato de bismuto.

Si bien se produce amoníaco y luego acrilonitrilo a partir de hidrógeno verde, este no es competitivo en comparación con aquel generado a partir de fuentes convencionales, debido al costo de generación del hidrógeno, características y condiciones de operación de los reactores y cantidad de catalizadores. Es por esta razón que se plantea la posibilidad de unificar ambas etapas de reacción en un reactor bifuncional²⁵ que permita disminuir los costos asociados.

Debido a las características del nuevo proceso planteado, es que es necesario sintetizar y desarrollar nuevos materiales, en específico un catalizador bifuncional que permita llevar a cabo la producción de amoníaco y posteriormente la de acrilonitrilo en un mismo reactor con

condiciones de temperatura, presión y tiempo de operación específicos. Es por esta razón que surge el proyecto fortalecimiento para centros regionales, que propone el diseño de un reactor y catalizador bifuncional capaz de convertir hidrógeno verde directamente en acrilonitrilo, en menos etapas y con una mayor eficiencia, haciendo el proceso más costo-competitivo.

1. OBJETIVOS

General

Estudiar las bases del desarrollo de nuevos materiales funcionales a través de la modificación de superficies y síntesis de catalizadores.

Específicos

1. Diseñar y estudiar una metodología de funcionalización de superficies de silicio(100) con terminación hidrogenada, hidroxilada y clorada para el posterior ensamblaje de moléculas como anilina y piridina.
2. Caracterizar el proceso de funcionalización de superficies de silicio mediante técnicas como espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y ángulo de contacto.
3. Diseñar y estudiar una metodología de síntesis del catalizador molibdato de bismuto.
4. Caracterizar el catalizador mediante técnicas como difracción de rayos X (XRD), FT-IR y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).

2. MARCO TEÓRICO

En esta sección se detallan y desarrollan términos importantes que permiten entender en mayor profundidad los fenómenos y resultados de cada uno de los procesos desarrollados durante esta investigación.

2.1. Funcionalización de superficies de silicio

En primera instancia, es necesario comenzar aclarando la diferencia entre los términos absorción y adsorción debido a la similitud lingüística entre ellos. En el primer caso, el término refiere al proceso en que las moléculas de una sustancia se incorporan al volumen de cierto material. En cambio, en el proceso de adsorción, estas se adhieren a la pared del material. Es posible caracterizar distintos tipos de sistemas, en función de las fases que se encuentran en contacto:²⁶

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

La adsorción es resultado de interacciones físicas (fisisorción) o químicas (quimisorción) entre las fases en contacto. En el primer caso se producen interacciones débiles, principalmente fuerzas de Van der Waals, y se generan siempre que el adsorbente se pone en contacto con la superficie de un sólido. Debido a que no son enlaces químicos, es un proceso reversible, que ocurre a temperaturas bajas o cercanas a la temperatura crítica de la sustancia adsorbida,²⁶ y tal como se muestra en el potencial de Lennard-Jones, la fisisorción es más favorable que la quimisorción ya que requiere de un potencial de energía menor.

De manera contraria, la adsorción química es la unión de átomos o moléculas a una superficie debido a fuerzas químicas, o también llamadas enlaces químicos.²⁷ 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.

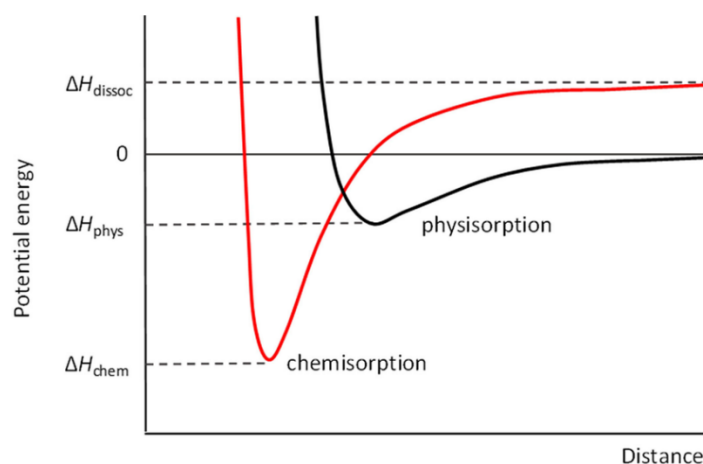


Figura 2.1: Potencial de Lennard-Jones del hidrógeno molecular.

La quimisorción de componentes moleculares que se organizan de forma espontánea en estructuras cristalinas o semi-cristalinas²⁸ permite la formación de monocapas autoensambladas o SAMs por sus siglas en inglés, que son ensamblajes del tipo orgánico de entre 2 y 3 Å.²⁹ 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,³⁰ sensibilización para la captación de fotones, reconocimiento molecular para sensores, entre otras.³¹

Las moléculas utilizadas para formar esta monocapa autoensamblada, se componen de un grupo de cabeza o ligando químicamente reactivo que se une al sustrato y que minimice la energía superficial,³² debido a que existen múltiples sitios potenciales de unión; una cadena que ayuda al control de la SAM y un grupo funcional terminal que determina la humectabilidad del sustrato modificado,²⁹ tal como se observa en la Figura 2.2.

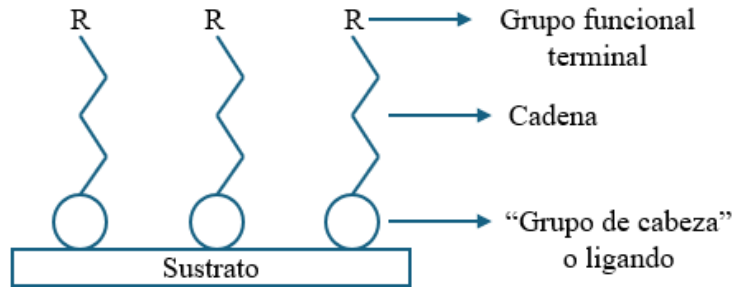


Figura 2.2: Representación de una monocapa autoensamblada. Elaboración propia.

Existen 2 grandes tipos de sustratos utilizados para la formación de la SAM: sustratos planares o nanoestructuras como coloides, nanocristales o nanoplacas. El criterio de selección de la superficie a utilizar, el adsorbato y el método de formación de la monocapa, están directamente relacionados con su aplicación.

Tal como se detalló en la sección de Introducción, el desarrollo de sensores se ha convertido en un tema de investigación de gran interés, especialmente en las zonas de sacrificio de Chile. Para este tipo de aplicaciones diversos semiconductores de óxidos metálicos como óxido de zinc (ZnO), dióxido de estaño (SnO_2), óxido de molibdeno (MoO_3), dióxido de titanio (TiO_2), óxido de níquel (NiO) y óxido de cobre (Cu_2O) son ampliamente utilizados como sustrato debido a su alta estabilidad y bajo costo.³⁶ Sin embargo, la utilización de superficies de silicio se ha incrementado debido a que es el segundo elemento más abundante de la tierra³³ y es muy sensible a la oxidación provocada por el agua en condiciones ambientales,³⁴ generando de manera espontánea una capa de óxido de silicio (SiO_2) que puede ser eliminada posteriormente bajo ciertos tratamientos, y de esta forma, añadir de manera controlada terminaciones de interés sobre la superficie y por lo tanto, ser utilizada en diversos tipos de sensores.³⁵

Por otro lado, en los últimos años, las estructuras metal orgánicas o *metal organic frameworks* (MOFs), por sus siglas en inglés, han despertado especial interés debido a características de interés como: capacidad de modificación de su estructura, gran porosidad y tamaño de poro, alto grado de cristalinidad y facilidad en su síntesis,³⁶ pudiendo ser utilizados en distintas áreas como catálisis,³⁷⁻³⁹ separación de gases y

adsorción,^{40,41} almacenamiento y conversión de energía,⁴²⁻⁴⁴ y sensores químicos/gases.⁴⁵⁻⁴⁸

Estas estructuras están compuestas de nodos metálicos y linkers orgánicos capaces de formar infinitos poros de tamaño definido,^{48, 49} y una vez que el analito entra en contacto con el MOF se producen cambios observables en las propiedades fisicoquímicas y estructurales,³⁶ los que permiten que puedan ser utilizados como sensores químicos.

Si bien existen diversas formas de sintetizar los MOFs, el método *Layer by Layer* para formar las estructuras metal orgánicas montadas en superficie (SURMOFs), a través de la formación de una monocapa autoensamblada, ha surgido como un procedimiento prometedor debido a diversas ventajas como: crecimiento homogéneo, grosor controlable (como función de la cantidad de ciclos de deposición), orientación cristalográfica preferida y baja densidad de defectos en comparación con otras técnicas como la solvotermal,^{50, 51} permitiendo así la formación de un dispositivo de sensado, tal como se presenta en la Figura 2.3.

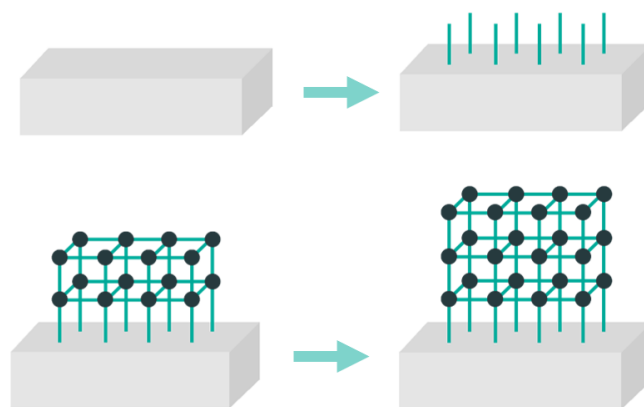


Figura 2.3: Esquema representativo de crecimiento MOF sobre una superficie.
Elaboración propia.

Se han estudiado distintos tipos de MOF que permiten la detección de contaminantes como monóxido de carbono (CO),⁵² azul de metileno (MB),⁵³ acetona y dióxido de nitrógeno (NO₂),⁵⁴ ácido sulfhídrico (H₂S),⁵⁵ dióxido de carbono (CO₂),⁵⁶ etc., en función de los ligandos y grupos metálicos que forman parte de su estructura. En específico, MOFs basados en cobre resultan interesantes y prometedores en el campo de la detección

electroquímica, debido a que poseen gran estabilidad en términos de temperatura, y, además, responden selectivamente al analito.⁵⁷ En literatura se describe una estructura tipo MOF basada en cobre que es capaz de detectar compuestos orgánicos volátiles como alcoholes y halocarburos bajo condiciones ambientales.⁵⁸

Diversos reportes muestran que el MOF $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{BPY})$ (BDC: benceno-1,4-dicarboxilato, BPY: 4,4 bipyridina) puede detectar pequeñas moléculas como tetrahidrofurano (THF) (compuesto orgánico volátil) e iones como Cu^{2+} ⁵⁹ y Pb^{2+} ,⁵⁹ y metanol,⁶⁰ y su método de síntesis ocurre a temperatura ambiente y es de bajo costo.⁵⁹ En este caso, el *linker* corresponde a la 4,4-bipiridina que, si bien es ampliamente utilizado, modificarlo por otras moléculas podría permitir entender el impacto de la longitud de esta molécula, la funcionalización y la rigidez de la estructura.

Por tanto, se plantea la utilización de la 4-aminopiridina como pilar del MOF $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$, molécula con los mismos grupos funcionales pero diferente tamaño, y que a su vez puede ser utilizada como monocapa autoensamblada de la superficie de silicio,⁶¹ lo que permitiría, posteriormente, el desarrollo del sensor.

Estudios previos muestran la modificación de superficies de silicio cloradas (Si—Cl) con 4-aminopiridina, estas fueron utilizadas para unir complejos bimetalicos de cobre y posteriormente desarrollar el crecimiento de mono y multicapas.⁶¹ Si bien, dentro de los resultados XPS de este estudio señala que el sitio de anclaje de la 4-aminopiridina es a través del grupo amino y no del nitrógeno, no entran en mayor detalle, y posteriormente analizan la formación de los complejos de cobre. Por tanto, para poder establecer y determinar los modos de adsorción de esta molécula es que le plantea estudiar, de manera independiente, las reacciones de anilina y piridina en superficies de silicio con terminación hidroxilada, hidrogenada y clorada.

Estas moléculas son más sencillas estructuralmente y poseen los mismos grupos funcionales que la 4-aminopiridina, tal como se muestra en la Figura 2.4.

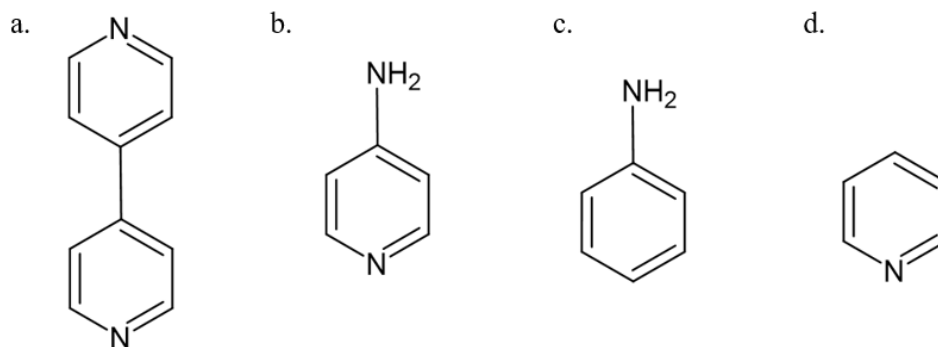


Figura 2.4: Moléculas orgánicas de interés: a. 4,4 bipyridina, b. 4-aminopiridina, c. anilina y d. piridina.

La funcionalización de superficies de silicio ha sido de interés debido a su aplicabilidad en distintas áreas incluyendo electrónica, catálisis, sensado, separación biomolecular y conversión de energía.⁶²⁻⁶⁴ Tal como se mencionó anteriormente, en especial aquellas modificaciones que generan enlaces del tipo Si–N en sustratos de silicio,⁶⁵ debido a que permite añadir la funcionalidad muy cerca de la superficie manteniendo la solidez de la monocapa formada⁶⁵.

La gran mayoría de las metodologías para producir los enlaces Si–N,⁶⁶⁻⁷¹ añaden grupos funcionales que contienen carbono u oxígeno, lo que puede afectar y deteriorar la estabilidad y propiedades de la superficie,⁶⁵ para evitarlo, se han expuesto las superficies a amonio⁷²⁻⁷⁴ o azidas⁷⁵. Si bien gran parte de los estudios sobre los mecanismos de formación del enlace Si–N, se han llevado a cabo en condiciones de vacío ultra alto y enfocan el estudio en la modelación del sistema, no se han explorado las reacciones en solución que presentan grandes ventajas.

Recientemente, se ha propuesto un método que permite añadir terminaciones cloradas al sustrato para posteriormente realizar un tratamiento con amoniaco a temperatura ambiente, sin embargo, la superficie se oxida fácilmente en estas condiciones,⁷⁶ disminuyendo la estabilidad de la superficie y generando el deterioro de las propiedades electrónicas del sustrato.

Por tanto, estudiar la modificación de superficies de silicio con diversas terminaciones, para la posterior adsorción de moléculas como anilina, piridina y 4-aminopiridina, podría generar nuevo conocimiento acerca del enlace Si—N con moléculas que no han sido descritas anteriormente sobre este sustrato, y, además, desarrollar un sensor basado en la utilización de SURMOFs.

2.2. Síntesis catalizador bifuncional

Durante los últimos años, el hidrógeno ha generado interés debido a su capacidad para disminuir la emisión de gases de efecto invernadero, ya que puede reemplazar a los combustibles tradicionales en la producción de electricidad, calor y diversos materiales.⁷⁷ Sin embargo, no es posible obtenerlo directamente de la naturaleza sin algún proceso de conversión previo,⁷⁷ por lo que es considerado un vector energético y no una fuente primaria de energía.

Dependiendo de la fuente por la cual se produce el hidrógeno, se puede denominar como gris, azul o verde. En el primer caso, su producción genera la emisión de dióxido de carbono (CO₂). En el segundo, se produce hidrógeno a partir de gas natural pero el CO₂ emitido se captura y almacena. Finalmente, en el último caso, este es producido a través de electrólisis del agua con energía proveniente de fuentes no convencionales o verdes.

⁷⁸ Dentro de las ventajas de este último, se encuentran^{79, 80}:

- Es una fuente de energía limpia y fiable. La combustión de hidrógeno con oxígeno únicamente genera agua, en lugar de CO y CO₂.
- Puede utilizarse en motores alternativos de combustión interna, en pilas de combustible de hidrógeno para producir electricidad, y en pilas de combustible con temperaturas mayores para generar calor y electricidad.

Tal como se mencionó es posible generar hidrógeno verde a través de un proceso llamado electrólisis del agua,⁸¹ que consiste en la aplicación de electricidad, proveniente de fuentes renovables como energía solar o turbinas eólicas,⁸² y que involucra la descomposición de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno molecular. Posteriormente, este puede ser utilizado para la producción de amoníaco mediante el proceso de Haber-Bosch.

El amoníaco ha sido producido a gran escala por más de cien años y se utiliza ampliamente como fertilizante y refrigerante,⁸³ y es considerado un vector energético importante del hidrógeno.⁸⁴

El proceso de Haber-Bosch,⁸⁵ basado en el trabajo de los científicos Fritz Haber y Carl Bosch, consiste en la reacción de hidrógeno y nitrógeno catalizado por hierro, a temperaturas de entre 400-500 °C operando a presiones superiores a 100 bar. Posterior a la remoción de amoníaco, aquellos gases que no reaccionan son recirculados a la mezcla de alimentación para compensar la pérdida de amoníaco:



Esta reacción es reversible y exotérmica, por lo que se ve favorecida por alta presión y baja temperatura. Sin embargo, bajo estas condiciones, la reacción es lenta y sólo alcanza una conversión de equilibrio de entre 15-25%.

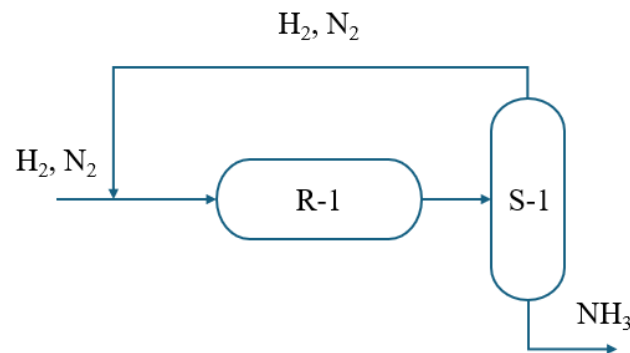


Figura 2.5: Esquema simplificado de producción de amoníaco con recirculación de subproductos no convertidos. R-1: reactor 1, S-1: separador 1. Elaboración propia.

A continuación, se describe detalladamente cada una de las etapas del proceso HB⁸⁶:

- Obtención y purificación de los gases de reacción: se obtienen H₂ y N₂ a partir del gas natural y aire, respectivamente, mezcla que luego se purifica. Posteriormente, se adecuan a las condiciones de presión y temperatura para pasar al reactor de generación de amoníaco con reciclo.
- Reformado del gas natural: gas natural y agua reaccionan a temperaturas de entre 700-800 °C.^{87, 88}

- Conversión de CO: La mezcla formada por N_2 , H_2 y CO es sujeta a un proceso de conversión del monóxido de carbono, debido a que tiene un efecto negativo en el catalizador y, además, permite aumentar el rendimiento de la reacción en base al hidrógeno.⁸⁹ Es una reacción exotérmica y se lleva a cabo reactor de dos etapas. En la primera, la mayor parte del CO se convierte en CO_2 en un lecho catalítico compuesto de Fe_2O_3/Cr_2O_3 en un rango de temperaturas de 350-400 °C. Posteriormente, la mezcla se enfría para pasar a la segunda etapa, en un reactor de lecho catalítico de partes iguales de óxido de cobre, óxido de zinc y alúmina, se alcanzan temperaturas de entre 200-220 °C.
- Remoción de CO_2 : se remueve el CO_2 de la mezcla en procesos de adsorción-desorción.
- Metanación: En esta etapa se eliminan todos los compuestos que contienen O_2 , debido a que pueden disminuir la actividad catalítica (envenenamiento). La reacción ocurre bajo la presencia de un catalizador de níquel con soporte en alúmina, entre 300-400 °C y cercano a los 25 bar.
- Procesos adicionales de purificación que incluyen secadores, purificación criogénica y compresión.

Debido a que el proceso Haber-Bosch ocurre a alta presión y temperatura, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la descomposición del amoníaco producido,⁹⁰ es por esto que la síntesis es mediada por un catalizador, material en el que ocurren las quimisorciones de los reactantes.⁹¹ Stolze y Norskov proponen el siguiente mecanismo de reacción⁹²:

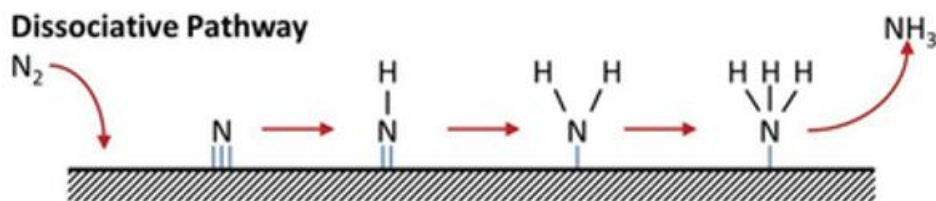
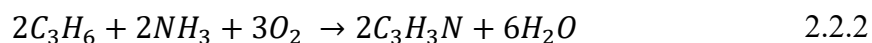


Figure 2.6: Mecanismo de reacción formación de amoníaco sobre una superficie catalítica.⁹³ Reproducción con permiso de Elsevier, copyright 2025.

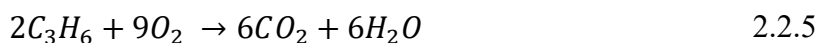
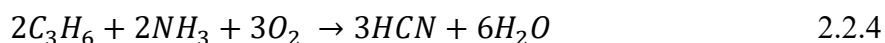
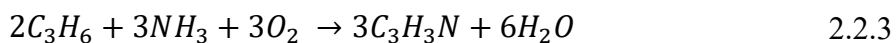
Los catalizadores más estudiados para esta reacción están basados en hierro fundido, los que a su vez derivan de tres óxidos posibles: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y wustita (Fe_{1-x}O), siendo la magnetita la más utilizada en la industria. Si bien, este tipo de materiales son ampliamente utilizados, no muestran actividad catalítica por si sola en las condiciones requeridas, por lo que es necesario añadir un promotor que mejore su rendimiento entregándoles estabilidad electrónica y estructural.⁹⁰

Se han estudiado catalizadores con bajo contenido de hierro con un material de soporte como hierro (Fe) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero la actividad catalítica disminuyó debido al pequeño porcentaje del mineral.⁹⁴ Aun así, la alúmina es un muy buen soporte debido a su capacidad para dispersar el catalizador, es estable térmicamente (temperaturas menores a $500\text{ }^\circ\text{C}$), presenta una superficie estable de grupos -OH y proporciona sitios de anclaje para especies catiónicas, aniónicas y metales.⁹⁵

Si bien el amoníaco utilizado en gran medida como fertilizante, una alternativa es su uso como materia prima para la producción de acrilonitrilo, lo que permitiría, además, disminuir el costo de productos derivados del hidrógeno verde y reemplazar aquellos generados a partir de combustibles fósiles. Este líquido transparente e incoloro se emplea en el desarrollo de fibras de acrílico, plásticos, caucho sintético y otros productos.⁹⁶ En la década de los 60's, este compuesto era producido utilizando ácido cianhídrico y óxido de etileno o acetileno, los que, debido a su costo, disminuían la capacidad de producción del acrilonitrilo.^{97,98} Posteriormente, en el año 1959 se descubrió la amoxidación de propileno a través del proceso SOHIO, que utiliza amoníaco, oxígeno y propileno como alimentación.⁹⁹ La reacción está dada por la siguiente ecuación principal¹⁰⁰:



A continuación, se describen las reacciones secundarias:



El flujo de alimentación ingresa al reactor que contiene un catalizador sólido y ocurre una conversión casi completa de propileno, alcanzando valores de selectividad del acrilonitrilo de alrededor del 80%.^{109, 110} El reactor se mantiene a temperaturas de entre 350-450 °C y presiones de entre 1 y 3 bar. Luego, el flujo de salida del reactor se enfría, y el amoniaco sin reaccionar se neutraliza con ácido sulfúrico y sulfato de amonio. Posteriormente, el vapor enfriado pasa al absorbedor, desde donde se recupera el acrilonitrilo crudo, que posteriormente es enviado a la columna de fraccionamiento para obtener el acrilonitrilo puro. Los gases sin reaccionar ingresan al incinerador.¹⁰⁰

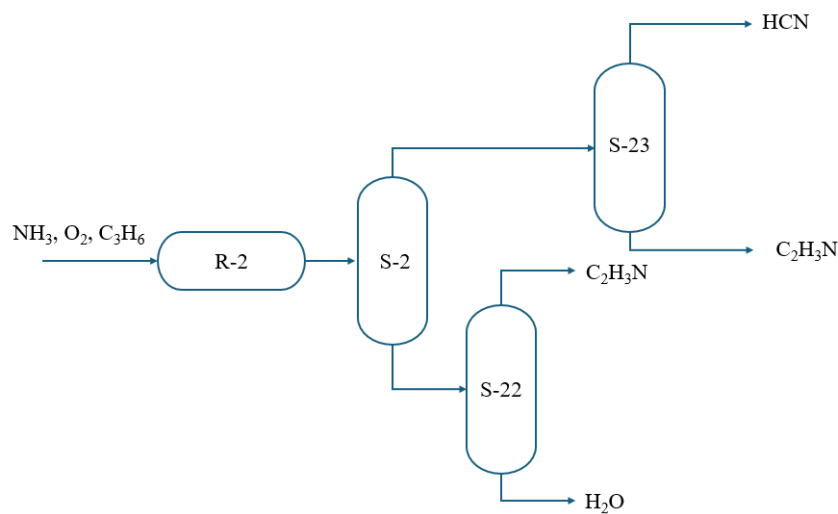


Figura 2.7: Esquema simplificado de producción de acrilonitrilo. R-2: reactor, S-2, S-22, S-23: separador 1, 2 y 3, respectivamente. Elaboración propia.

Paso determinante de la velocidad de la oxidación del propileno y amoxidación sobre molibdato de bismuto, es la abstracción del hidrógeno para producir acrilonitrilo. Este mecanismo está influenciado por la estructura y química redox del catalizador.¹⁰² En este caso, el bismuto es responsable de la extracción del α -hidrógeno de la molécula de propileno y el molibdeno, de la quimisorción de los radicales libres e inserción de O.^{103, 104} En la Figura 2.8 a continuación se detalla de manera grafica el mecanismo de reacción explicado:

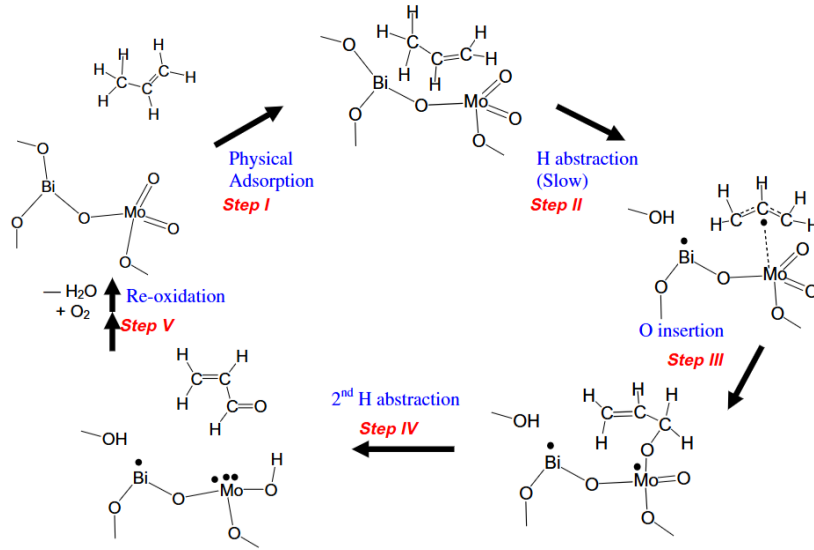


Figura 2.8: Mecanismo de reacción para la formación de acrilonitrilo.¹⁰⁶

Existe una variedad de fases de catalizador molibdato de bismuto, pero aquellos que presentan características catalíticas de interés se encuentran en el rango de composición $\text{Bi/Mo}=2/1-2/3$,¹⁰⁷ en especial destaca la fase Alpha ($\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) ya que comercialmente es el más importante y estudiado, presenta una estructura propicia para la reacción, debido a que posee la cantidad necesaria de iones para la activación y transformación del propileno.¹⁰³ Además, se ha reportado que presenta estabilidad en un amplio rango de temperatura (ambiente-650 °C).¹⁰⁷

Recientemente, se ha estudiado la síntesis de acrilonitrilo en un reactor bifuncional mediando por catalizadores bifuncionales,²⁵ que plantea la modificación y unificación del proceso representados en las Figura 2.5 y Figura 2.7, tal como se muestra a continuación:

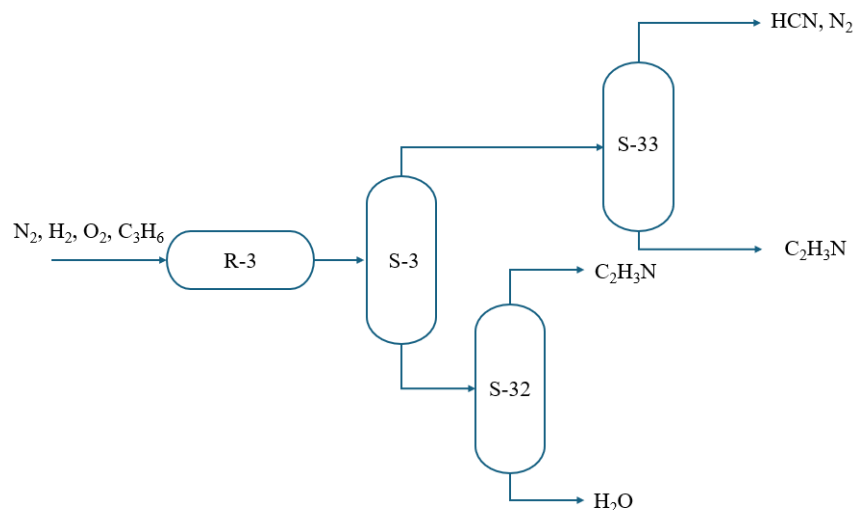


Figura 2.9: Esquema representativo de la síntesis directa de acrilonitrilo en reactor bifuncional (R-3). S-3, S-32, S-33 corresponden a separadores de los flujos del proceso. Elaboración propia.

En literatura no se han reportado estudios previos sobre la síntesis directa de acrilonitrilo en un reactor bifuncional, por lo tanto, se plantea desarrollar un catalizador bifuncional que permita llevar a cabo esta reacción. En primera instancia se sintetizará el catalizador molibdato de bismuto para determinar las condiciones de reacción que permitan obtener la fase de interés, y posteriormente, mediante distintas técnicas de caracterización, conocer la química superficial del material.

2.3. Técnicas de caracterización

La caracterización del proceso de modificación de superficies permite conocer y entender las propiedades del material, composición química, nivel de impurezas, topografía y estructura física o apariencia de la región estudiada.^{108, 109} Existe una gran variedad de técnicas utilizadas actualmente, las que basan su funcionamiento en distintos fenómenos que se describirán en detalle a continuación:

2.3.1. *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*

La espectroscopía foto-electrónica de rayos X o XPS, es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de superficies,¹¹⁰ ya que posee una alta sensibilidad y permite obtener información sobre el estado químico de los elementos de una muestra.

Esta técnica, basada en el efecto fotoeléctrico, consiste en la irradiación de rayos X hacia la muestra, los que generan la emisión de electrones.¹¹¹ , y se atribuye a la transferencia de energía desde la luz hacia el electrón. Los electrones se desprenden una vez que superan una frecuencia determinada, superior a su energía de enlace o *binding energy* (BE) por sus siglas en inglés, en caso contrario no se produce la emisión de estas partículas, independiente de la intensidad de la luz o del tiempo de exposición.¹¹² Es posible relacionar energía y frecuencia mediante la siguiente expresión:

$$E = h\nu \quad 2.3.1.1$$

Donde, E corresponde a la energía, h constante de Planck y ν frecuencia.

La emisión de fotoelectrones es resultado de la transferencia de energía proveniente de los rayos X (Ecuación 2.3.1.1) a los niveles electrónicos, lo que queda representado a través de la ecuación (Ecuación 2.3.1.2):

$$h\nu = BE + KE + \phi_{spec} \quad 2.3.1.2$$

Donde $h\nu$ corresponde a la energía de los rayos X, BE: *binding energy* del electrón, que representa la energía necesaria para que el electrón se mantenga unido al orbital, KE es la energía cinética del electrón y ϕ_{spec} corresponde al valor de *work function* del espectrómetro. Este último parámetro es necesario incluirlo dentro de la expresión, debido a que la energía del fotoelectrón detectada es una contribución de la energía cinética de los electrones y la barrera de potencial de la superficies.

Si bien la variable detectada por el equipo es la energía cinética (KE), los valores conocidos y reportados en literatura para cada átomo son de *binding energy*, característico de cada uno de los niveles energéticos. Por lo tanto, se debe reordenar la Ecuación 2.3.1.2, obteniendo así la variable de interés¹¹³:

$$BE = h\nu - KE - \phi_{spec} \quad 2.3.1.3$$

La energía de enlace es una propiedad intrínseca del material, por ende, independiente de la fuente de rayos X, a diferencia de la energía cinética. Debido a esto, es posible

determinar enlaces vecinos y estados de oxidación de los elementos que conforman la muestra.

El proceso de emisión de un fotoelectrón es representado en la Figura 2.10, la energía proveniente de los rayos X genera la emisión de un electrón, en este caso del nivel 1s.

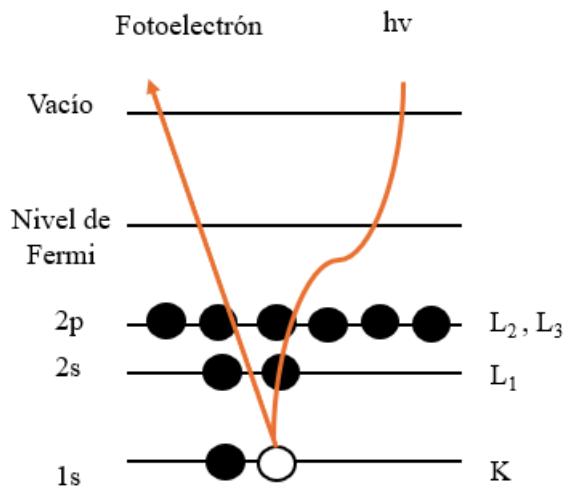


Figura 2.10: Representación de la emisión de un fotoelectrón como resultado del bombardeo de rayos X a la muestra. Elaboración propia.

Los electrones medidos a través de XPS son aquellos que logran escapar desde la superficie de la muestra dentro de un espesor de 10 nm aproximadamente, ya que de esta forma existe una alta probabilidad de ser expulsados sin presentar dispersión inelástica.¹¹⁴ Considerando estas variables, la sensibilidad de la técnica puede expresarse mediante la ley de Beer:

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda) \quad 2.3.1.4$$

Donde I representa la intensidad de los electrones emitidos, I_0 representa el número total de electrones generados desde la muestra, d corresponde a la profundidad de penetración y λ es la longitud de atenuación del electrón.

Es posible que existan fotoelectrones que, a pesar de perder energía debido a procesos inelásticos, alcancen el detector del equipo. En estos casos, se podrán observar en el espectro como ruido de fondo.¹¹⁴

Una vez que estas partículas se emiten desde el material, deben dentro de lo posible, no interactuar con moléculas de aire para no ser dispersadas y provocar pérdidas de información de la muestra.¹¹⁵ Sumado a esto y debido a que esta técnica es sensible la contaminación superficial, los equipos de XPS deben operar en condiciones de vacío ultra alto o *ultra-high vacuum* (UHV), alcanzando presiones cercanas a 10^{-9} - 10^{-10} mbar.

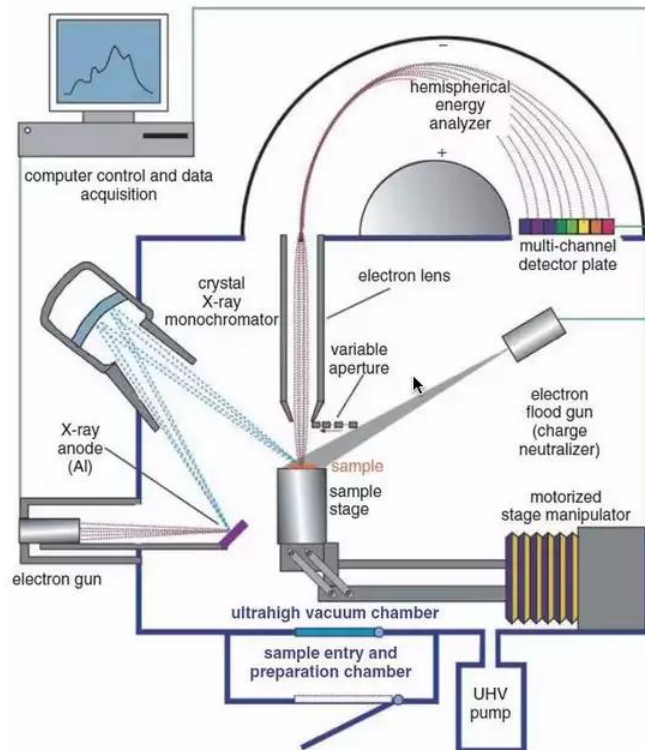


Figura 2.11: Diagrama esquemático de los componentes de un instrumento XPS. Obtenido de “X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS; aka Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)” por Malgorzata Kot, 2021. Obra de dominio público.

En la Figura 2.11 se presenta un diagrama esquemático de los componentes de un instrumento XPS. El proceso de medición comienza con la emisión de electrones desde un filamento calentado de tungsteno o hexaboruro de lantano (*electron gun*), estos son acelerados y dirigidos hacia un ánodo de alto voltaje (*X-ray anode*), generalmente de Al o Mg, donde se producen los rayos X. En su mayoría, los equipos

utilizan un monocromador (crystal X-ray monochromator) que permite difractar estos haces con frecuencias específicas, generalmente Al K α .¹¹³

Posteriormente, estos rayos X impactan la muestra y generan la liberación de fotoelectrones, los que deben atravesar una serie de lentes que definen el ángulo de aceptación de estas partículas.

Luego, los electrones pasan a través de un analizador hemisférico concéntrico que permite el paso de estas partículas con un valor de energía específico, dado por el radio del analizador. Finalmente, se colectan los electrones en los detectores del equipo XPS.

La elección de la fuente de rayos X cumple un rol relevante dentro de la medición y depende de varios factores¹¹³:

- Energía: determina los estados de transición que pueden ser medidos.
- *Linewidth*: se relaciona directamente con la resolución de la medición.
- Profundidad de penetración: aquellas fuentes con mayor energía pueden penetrar más profundo dentro de la muestra.
- *Ionization cross section*: la probabilidad de que un átomo pierda un electrón debido a la incidencia de rayos X, disminuye a medida que aumenta la energía de la fuente.¹¹⁶

2.3.2. *Fourier transform infrared* (FT-IR) spectroscopy

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de materiales y superficies, ya que representa una “huella dactilar” de la muestra, es decir, estudia cómo los materiales responden a la incidencia de distintas longitudes de onda dentro del espectro infrarrojo, esta región se encuentra entre los 12800 y 10 cm⁻¹, y se subdivide en tres zonas: IR cercano, comprendido entre los 12800 y 4000 cm⁻¹, IR medio entre los 4000 y 400 cm⁻¹ e IR lejano, entre los 400 y 10 cm⁻¹. En la zona del espectro IR medio se pueden identificar principalmente dos modos de vibración, tensión y flexión,¹¹⁷ los que serán descritos en detalle más adelante.

Esta “huella dactilar” es única, y consiste en una serie de *peaks* de absorción que corresponden a las frecuencias de vibraciones entre los enlaces de los átomos que

conforman el material¹¹⁸ y que se obtienen 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 pueden identificar cada uno de los enlaces que conforman el material; y un análisis cuantitativo ya que el tamaño del *peak* está asociado a la cantidad del material sobre la muestra.¹¹⁹

La absorbancia (A) puede ser descrita mediante la ecuación de Lambert-Beer, dada por:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad 2.3.2.1$$

Donde I_0 corresponde a la intensidad del haz IR incidente, e I a la intensidad que abandona la muestra.

Para que una molécula pueda absorber radiación infrarroja debe cambiar su momento dipolar eléctrico, asociado a vibraciones y rotaciones. Mientras mayor sea el cambio del momento dipolar, mayor será la intensidad de la banda de absorción.

Es posible determinar la cantidad de modos de vibración de moléculas lineales (ecuación 2.3.2.2) y no lineales (ecuación 2.3.2.3) mediante las siguientes expresiones:

$$M = 3N - 5 \quad 2.3.2.2$$

$$M = 3N - 6 \quad 2.3.2.3$$

Donde M representa la cantidad de modos vibracionales de la molécula y N el número de átomos de la molécula.

Las vibraciones pueden corresponder a cambios en la longitud del enlace (estiramiento o *stretching*), ya sea en fase (estiramiento simétrico) o fuera de fase (estiramiento asimétrico), o cambios en el ángulo (flexión o *bending*).

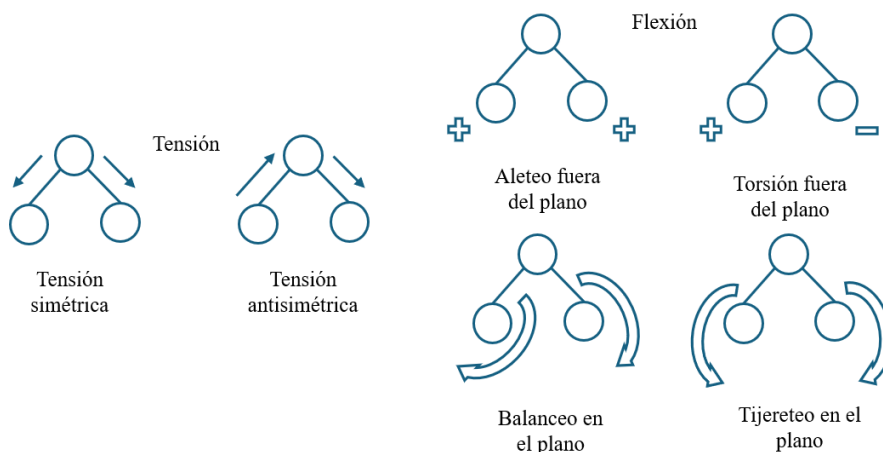


Figura 2.12: Modos vibracionales de tensión y flexión de las moléculas. Elaboración propia.

El modo de tensión puede ser modelado mediante el modelo de oscilador armónico presentado en la Ecuación 2.3.2.4, en la que el enlace químico está representado por 2 puntos de masa unidos por un resorte:

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad 2.3.2.4$$

Donde, c corresponde a la velocidad de la luz, k constante elástica y, m_1 y m_2 masas de los átomos o grupos funcionales que forman parte del enlace.

En cambio, el modo de vibración asociado a la flexión depende de la fuerza del enlace, es decir, enlaces dobles o triples presentan mayores frecuencias en comparación con enlaces simples.¹¹⁷

Los modos de vibración simétricos son generalmente más débiles que los asimétricos, debido a que en el primer caso no habrá variación en el momento dipolar. Por lo tanto, es posible inferir también, que, enlaces formados por átomos de la tabla periódica que se encuentran muy cercanos entre sí, tendrán una banda de absorción mucho más débil en comparación con moléculas formadas por átomos con valores de electronegatividad con gran diferencia.

Cada uno de estos modos de vibración va a contribuir a cada una de las bandas o *peaks* del espectro infrarrojo, pero no en todos los casos estos se podrán observar¹²⁰:

- Los modos de vibración de moléculas simétricas son muy similares entre sí, lo que produce una sola banda de absorción.
- Aquellos modos de vibración que tienen valores de frecuencia muy cercanos se visualizan como una sola banda.
- No es posible observar modos de vibración con valores de frecuencia muy bajos.

El instrumento para medir el espectro infrarrojo se denomina interferómetro, este produce una única señal que contiene todas las frecuencias del rango infrarrojo,¹¹⁹ que posteriormente deben ser descodificadas mediante una transformación de Fourier (FT por sus siglas en inglés). Dentro del interferómetro el haz infrarrojo se divide en dos a través del *beamsplitter*, posteriormente cada uno de estos haces rebota en los espejos donde se recombinan. Mediante el desplazamiento del espejo móvil es posible controlar la diferencia de fase y, por tanto, producir diferentes longitudes de onda. Una vez recopilados todos los datos se genera el interferograma del que es posible extraer los valores de absorbancia para cada longitud de onda, mediante la aplicación de la Transformada de Fourier.

El interferómetro de Michelson, representado por Figura 2.13 es el más utilizado y consiste en dos espejos planos perpendiculares (espejo fijo y espejos móviles), uno de los cuales puede viajar en dirección perpendicular al plano. Un film semirreflectante (*beamsplitter*), bisecta los planos de estos espejos. El material del film a utilizar dependerá de la zona del espectro infrarrojo que se desee analizar (IR cercano, medio o lejano). La radiación incidente se reflejará y transmitirá a cada uno de los espejos, respectivamente, y a continuación retornará al film semirreflectante donde se recombinarán y se producirá la interferencia de las ondas.¹²¹

El proceso de medición es esquematizado en la Figura 2.13 y se detalla a continuación¹¹⁹:

1. Se emite el haz infrarrojo desde una fuente de cuerpo negro incandescente, en el caso de que se desee estudiar la región media del espectro, es posible utilizar

una fuente Global o Nerst, que consiste en un material que al ser calentado es capaz de emitir radiación infrarroja.

2. El haz ingresa al interferómetro, donde los espejos (espejo fijo y espejos móviles) juegan un rol importante, que fue anteriormente descrito.
3. La señal proveniente del interferómetro ingresa al compartimento de la muestra, en este punto se produce la absorción de energía por parte de las moléculas presentes.
4. La señal del interferómetro pasa por el detector. Los más comunes son el *deuterated triglycine sulfate* (DTGS), que utiliza sulfato de triglicina deuterado, y el telururo de mercurio y cadmio (MCT) para mediciones mucho más sensibles y que, además, requiere ser enfriado con nitrógeno líquido.
5. Finalmente, la señal es amplificada, digitalizada y enviada al computador que utiliza la transformada de Fourier para generar el espectro infrarrojo de la muestra.

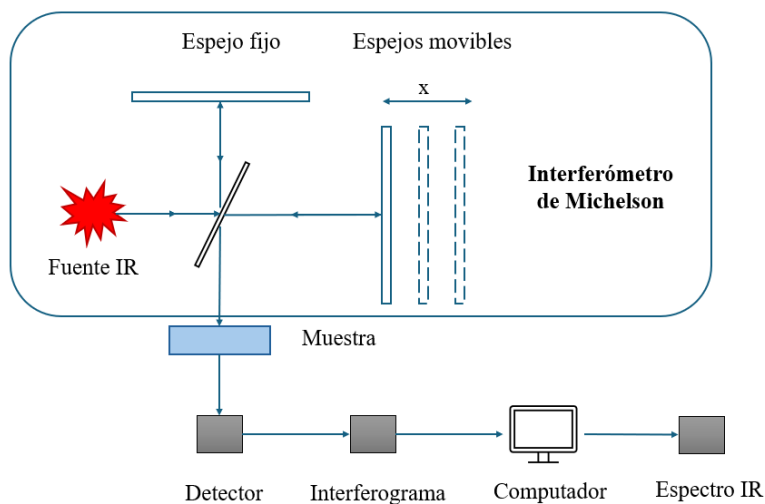


Figura 2.13: Diagrama de funcionamiento FT-IR. Elaboración propia.

Generalmente el espectro se presenta como el porcentaje de transmitancia en función de número de onda (en cm^{-1}), que es proporcional a la frecuencia y a su vez, a la energía:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad 2.3.2.5$$

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

$$c = \lambda f$$

2.3.2.6

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

Existen distintos modos de espectroscopía infrarroja que permiten estudiar las muestras, los más comunes y utilizados son: reflexión difusa, transmisión, y reflexión total atenuada. A continuación, se describirán únicamente estos dos últimos debido a que fueron utilizados como técnicas de caracterización de esta investigación.

Transmisión:¹²² Este método es el más antiguo y sencillo que se utiliza para analizar los modos vibracionales de las moléculas.¹²¹ Durante el proceso de medición la luz infrarroja debe atravesar completamente la muestra y luego alcanzar el detector tal como se presenta en la Figura 2.14. Es por esto que previamente se debe preparar el material para luego ser analizado. Si la muestra es muy gruesa, gran parte de la energía del haz será absorbida (absorbancia total). Para evitar este fenómeno, la muestra debe ser diluida con algún solvente que no absorba energía en el rango infrarrojo, de manera contraria, se podrán observar modos vibracionales del solvente utilizado y del material a caracterizar. En el caso de muestras sólidas, debe prepararse un pellet, mezclando el material con bromuro de potasio (KBr) que no absorbe energía en el rango infrarrojo medio.

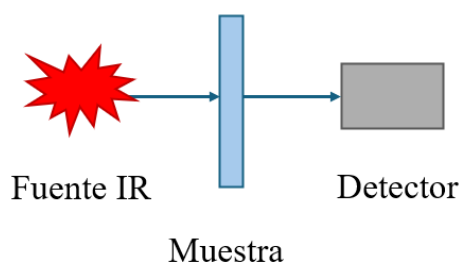


Figura 2.14: Esquema representativo del proceso de medición en transmitancia. Elaboración propia.

Reflexión total atenuada:

La utilización del uso de reflexión total atenuada o ATR por sus siglas en inglés, es un método simple para determinar el espectro infrarrojo, presenta una buena resolución en los resultados, especialmente en muestras muy absorbentes o gruesas¹²³ como lo es el caso de las superficies funcionalizadas.

El proceso de medición, representado en la Figura 2.15 comienza al colocar la muestra sobre un cristal, generalmente de germanio (Ge)(índice de refracción = 4), diamante (índice de refracción = 2.42) o seleniuro de zinc (ZnSe) (índice de refracción = 2.4). Luego el haz IR atraviesa el cristal hasta llegar a la muestra, cuya profundidad de penetración depende directamente del material seleccionado generando lo que se conoce como onda evanescente. Posteriormente, la luz infrarroja alcanza el detector con una menor energía.

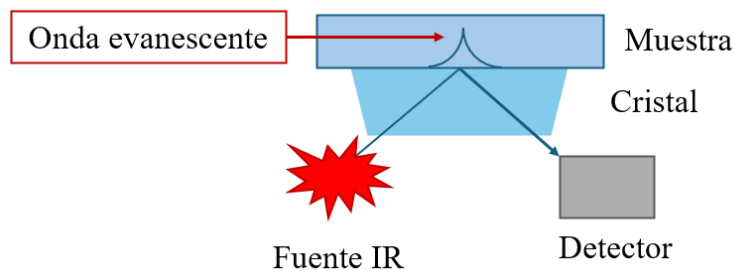


Figura 2.15: Representación de un haz infrarrojo en medición ATR-FTIR. Elaboración propia.

La selección del cristal a utilizar desempeña un rol clave en la medición, ya que, dependiendo del material, es posible lograr distintas profundidades de penetración, cuya ecuación está dada por:

$$d_p = \frac{\frac{\lambda}{n_1}}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - \frac{n_2^2}{n_1^2}}} \quad 2.3.2.7$$

Donde λ corresponde a la longitud de onda, n_1 es el índice de refracción del cristal, n_2 es el índice de refracción de la muestra y θ es el ángulo de incidencia del haz IR efectivo.

Es necesario destacar que el índice de refracción del cristal debe ser mayor al de la muestra para garantizar que la luz se refleje en él, y, además, el ángulo de incidencia debe ser superior al ángulo crítico del cristal, de esta forma el haz infrarrojo se reflejará y no se transmitirá a la muestra.¹²⁴

A partir de la ecuación 2.3.2.7 se logra deducir que, modificando el ángulo de incidencia efectivo del haz infrarrojo y el índice de refracción (que está dado por la elección del cristal), se pueden obtener distintos valores de profundidad de penetración y, por tanto, estudiar las distintas capas de la muestra.

Existen accesorios que se pueden acoplar al equipo de FT-IR y que permiten realizar este tipo de estudios, como lo es el caso del VeeMAX III de ángulo variable presentado en la Figura 2.16.

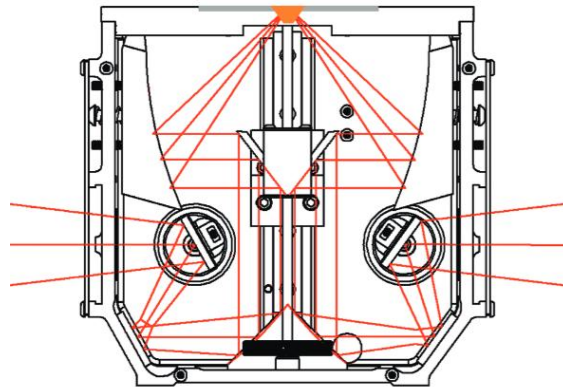


Figura 2.16: Layout accesorio VeeMAX III (PikeTech, s.f.)

En estos casos, la muestra se ubica con el lado de interés hacia abajo y se presiona con la punta del VeeMAX III. Tal como se mencionó anteriormente, este accesorio permite modificar el ángulo de incidencia, a valores más altos, el haz IR penetra en mayor profundidad sobre la superficie. El ángulo de incidencia efectivo (θ_e) se calcula como¹²⁵:

$$\theta_e = \theta_f + \sin^{-1}(\sin(\theta_s - \theta_f)/n_1) \quad 2.3.2.8$$

θ_f corresponde al ángulo del cristal, θ_s ángulo seleccionado en el accesorio VeeMAX III y n_1 es el índice de refracción del cristal.

En la Tabla 2.3.2.1 a continuación, se presentan los valores de ángulo de incidencia efectivo para el cristal de germanio ($n_1 = 4$) con un ángulo de 60° , que es el utilizado durante este trabajo para las caracterizaciones de la modificación de las superficies de Si con terminación clorada y posterior adsorción de anilina/ piridina, y cuyo valor aumenta en función del ángulo del accesorio.

Tabla 2.3.2.1: Valores de ángulo efectivo calculados para el cristal de germanio, obtenidos de PIKE Technologies.

Ángulo accesorio	Ángulo efectivo
40	55.0
50	57.5
55	58.8
60	60.0
70	62.3

2.3.3. Atomic force microscopy (AFM)¹²⁶

La microscopía de fuerza atómica es una técnica que permite obtener un perfil 3D de la superficie, a través de la medición de las fuerzas entre el sensor y la superficie, y, por tanto, conocer también la rugosidad de esta.

El modo de operación consiste en medir varias fuerzas de resolución atómica entre el *tip*, acoplado al *cantilever*, y la superficie, tal como se representa en la Figura 2.17. Este *tip*, generalmente hecho de nitruro de silicio (Si_3N_4) o silicio (Si), recorre y escanea toda la superficie mientras registra la fuerza de atracción en cada uno de los puntos. La fuerza registrada es descrita mediante la Ley de Hooke:

$$F = -k \cdot x \quad 2.3.3.1$$

Donde F es la fuerza, k la constante dieléctrica y x corresponde a la deflexión del *cantilever*.

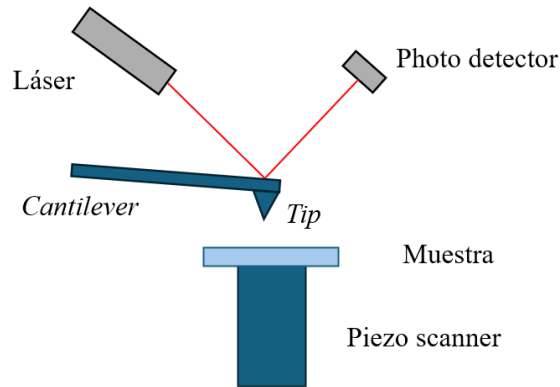


Figura 2.17: Elementos básicos de microscopía de fuerza atómica. Elaboración propia.

El movimiento de la punta se controla mediante el *piezo scanner*. La desviación de la sonda se mide generalmente mediante el método “rebote del haz”, en el que un láser rebota en la parte posterior del *tip* sobre un *photo detector*. El conjunto de las desviaciones permite generar un mapa de la topografía de la superficie.

Las principales interacciones detectadas por el AFM corresponden a fuerzas de Van der Waals, las que producen desviaciones de la punta producto de las fuerzas repulsivas, generando que esta se acerque o aleje de la muestra.

Existen 3 modos principales, cuya diferencia radica en la distancia entre el *tip* y la superficie:

- Contacto: menor a 0.5 nm.
- Intermitente (*tapping*): entre 0.5 – 2 nm.
- Sin contacto: entre 0.1 – 10 nm.

El modo intermitente es similar al de contacto, sin embargo, en el primer caso el *tip* oscila en su frecuencia de resonancia, es decir, la frecuencia natural de vibración, esto permite que la interacción sea constante y sea posible obtener imágenes de la superficie con una alta resolución.

2.3.4. Goniómetro de ángulo de contacto¹²⁷

Esta técnica permite caracterizar la capacidad de una gota de agua para mantenerse en contacto con una superficie, indicando la repelencia o hidroafinidad del agua con

respecto al material.¹²⁸ Además, es posible obtener información acerca de la energía superficial y mojabilidad, propiedades que están directamente relacionadas con las especies químicas, rugosidad y heterogeneidad de la superficie.¹²⁹

La definición geométrica de esta técnica es el ángulo formado por un líquido en el límite donde coexisten las fases sólido, líquido y gas, y, por tanto, existen 3 fuerzas actuando, representadas por la Figura 2.18: γ_{LV} , que describe la tensión superficial del líquido, γ_{SL} , tensión interfacial entre el sólido y el líquido, y γ_{SV} , tensión superficial del sólido.

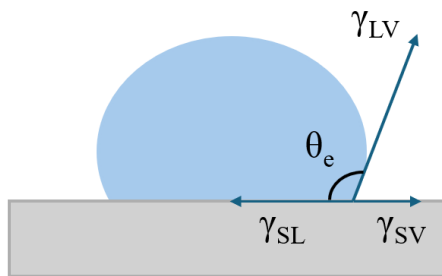


Figura 2.18: Gota de agua depositada sobre una superficie donde se esquematizan las 3 fases actuando. Elaboración propia.

El valor del ángulo de contacto (θ_e) se puede determinar mediante la ecuación de Young que relaciona los 3 parámetros antes mencionados:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta_e \quad 2.3.4.1$$

Se debe mencionar que la ecuación 2.3.4.1 es utilizada para el cálculo de ángulos de contacto estáticos y considera la idealidad de la superficie, es decir, que es rígida, plana y químicamente homogénea.

Existen distintos métodos de medición, el más utilizado es “Sessile drop”, debido a que es fácil de utilizar, versátil y requiere una cantidad pequeña de líquido, además, es posible medir muestras con pequeña área superficial y provee información sobre la homogeneidad de la superficie.¹³⁰

El procedimiento para determinar el valor del ángulo de contacto consiste en ubicar la superficie sobre el soporte de la muestra, y sobre ella depositar una gota de agua,

tal como se observa en la Figura 2.19. Posteriormente, con la ayuda de la fuente de luz y la cámara se realiza la medición, y se calcula el ángulo formado mediante la ecuación de Young.

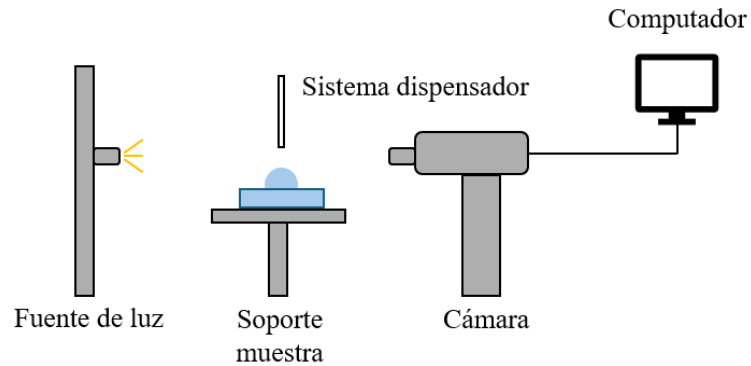


Figura 2.19: Configuración ángulo de contacto. Elaboración propia.

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

- Ángulo de contacto igual a 0, corresponde a un líquido altamente atraído a la superficie, como lo es el caso de agua sobre superficies metálicas o cerámicas.¹³¹ (Figura 2.20a.)
- Ángulo de contacto menor a 90° permite describir a superficie como hidrofílica.¹³²
- Ángulo de contacto mayor a 90° , considera la superficie como hidrofóbica (Figura 2.20c.)

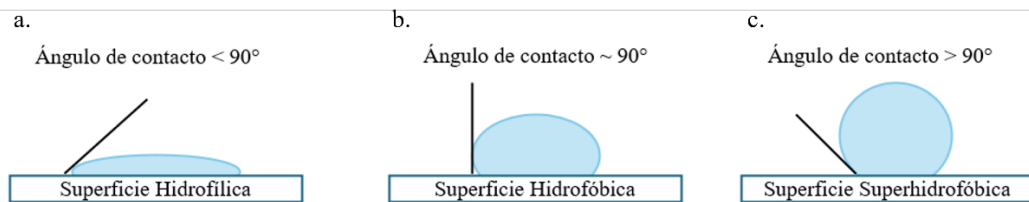


Figura 2.20: Representación de la hidroafinidad de la superficie en función del valor del ángulo de contacto. Elaboración propia.

2.3.5. X-ray diffraction (XRD)¹³³

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva utilizada para el análisis de materiales como minerales, metales, polímeros, cerámicos, plásticos, semiconductores y celdas solares, que permite caracterizar y determinar el arreglo de los átomos de cada celda unitaria y su posición.

Los átomos de los materiales se encuentran organizados en microestructuras y cristales,¹³⁴ y pueden ser clasificados como: amorfos, policristalinos o *single crystal*¹³⁵ cuyo arreglo depende de factores como temperatura, presión y velocidad de enfriamiento durante el proceso de solidificación.

Los materiales amorfos son isotrópicos en su naturaleza debido a que la organización de sus átomos no es regular y sus propiedades son iguales en todas las direcciones. De manera contraria, los materiales cristalinos, son anisotrópicos ya que el arreglo de sus átomos es regular y en patrones repetitivos, y, además, sus propiedades varían en función de su dirección.¹⁴⁵ La unidad más pequeña de este tipo de material se denomina celda unitaria y es posible describir su forma y tamaño mediante el largo y ángulos de sus ejes (Figura 2.21, a, b y c, y α , β y γ , respectivamente).

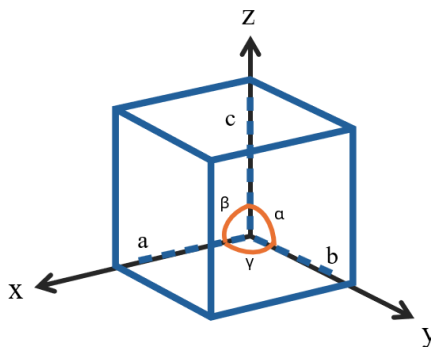


Figura 2.21: Representación de una celda unitaria. Donde x, y, z corresponden a los ejes del sistema, a, b y c largo de cada una de las aristas, y α , β y γ ángulos asociados a cada uno de los ejes. Elaboración propia.

Todas las disposiciones posibles de puntos en el espacio (como se distribuyen los átomos en la celda unitaria) pueden representarse mediante 14 estructuras

introducidas por Bravais, cuyo arreglo está basado en el largo de sus ejes, ángulos y propiedades de simetría: cubica simple, cubica centrada en las caras, cubica centrada en el cuerpo, tetragonal simple, tetragonal centrada en el cuerpo, hexagonal, ortorrómbica simple, ortorrómbica centrada en el cuerpo, ortorrómbica centrada en la base, ortorrómbica centrada en las caras, romboédrica, monoclinica simple, monoclinica centrada en la base y triclínica.

Cuando rayos X inciden sobre los átomos del sólido, son dispersados por los electrones, generándose una interferencia a lo largo de las distintas direcciones, ya que las ondas dispersas (patrón de difracción) son emitidas por átomos en diferentes posiciones.¹³⁴ Arreglos atómicos con largas distancias genera difracción en ángulos pequeños, de manera contraria, distancias más pequeñas provocan un aumento en el valor del ángulo de difracción.¹³⁴ La posición del peak de difracción permite determinar la forma y el tamaño de una celda unitaria, mientras que la intensidad determina la posición del átomo y el número atómico.¹³⁷

La ley de Bragg entrega una explicación sencilla para la difracción de rayos X monocromáticos, en la que se asume que:

- Los cristales se encuentran en capas o los planos atómicos se encuentran en capas, separados por una distancia d , y se produce la reflexión cuando los rayos X inciden en estos planos.¹⁴⁷
- El haz incidente forma un ángulo igual al difractado θ , tal como se presenta en la Figura 2.22 a continuación.

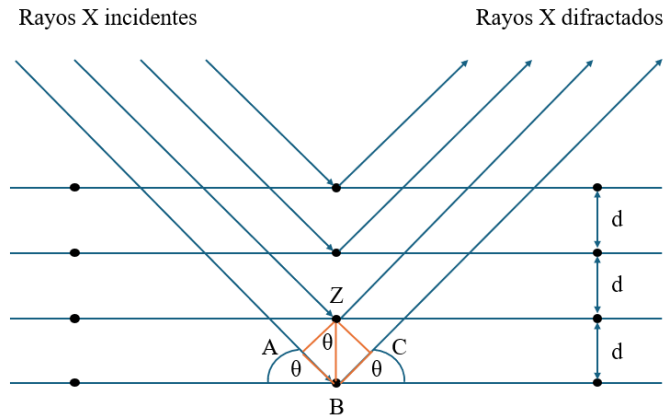


Figura 2.22: Representación del patrón de difracción de rayos X. Donde d corresponde a la distancia entre átomos.

De acuerdo con la ley de Bragg la interferencia constructiva ocurre si:

$$AB + BC = n\lambda \quad 2.3.5.1$$

Donde AB y CD corresponden a las distancias entre los puntos A y B , y B y C , respectivamente. Además, $n\lambda$ longitud de la onda.

Pero, de la Figura 2.22, AB es igual a BC , por tanto:

$$n\lambda = 2AB \quad 2.3.5.2$$

Además, relacionando la información presentada en la figura antes mencionada y utilizando el teorema de Pitágoras:

$$\sin\theta = \frac{AB}{d} \quad 2.3.5.3$$

$$AB = d\sin\theta \quad 2.3.5.4$$

Reordenando las ecuaciones 2.3.5.2 y 2.3.5.4, obtenemos:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 2.3.5.5$$

Donde λ es longitud de onda, n orden de reflexión, d distancia entre los átomos y θ ángulo de difracción.

Para realizar la medición utilizando esta técnica, la muestra es ubicada en el soporte y se hacen incidir los rayos X sobre ella con un ángulo de incidencia controlado por el goniómetro, permitiendo la exploración en distintos ángulos de difracción.

A continuación, los rayos X entran en contacto con la superficie y se difractan en un ángulo de 2θ , posteriormente el detector será capaz de captar el patrón de difracción generado, midiendo la intensidad de los rayos X.

2.3.6. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)¹³⁹

La espectroscopía UV-Vis es una técnica que mide la cantidad de longitudes de onda de luz UV que una muestra absorbe o transmite, dentro del rango 200-400 nm, en el que las ondas tienen la suficiente energía para promover o excitar los electrones de valencia de una molécula desde un orbital de estado básico a uno más alto, a un orbital de estado excitado u orbital antibonding, que puede ser detectado como absorción.¹⁴⁰

Existen tres estados de transición involucrados: orbital molecular σ (*bonding*), orbital molecular π (*bonding*) y orbital molecular n (*non bonding*). Además, también se encuentran los orbitales *anti-bonding*: σ^* y π^* . Las posibles transiciones electrónicas dentro del rango UV-Vis se resumen en la Figura 2.23 a continuación:

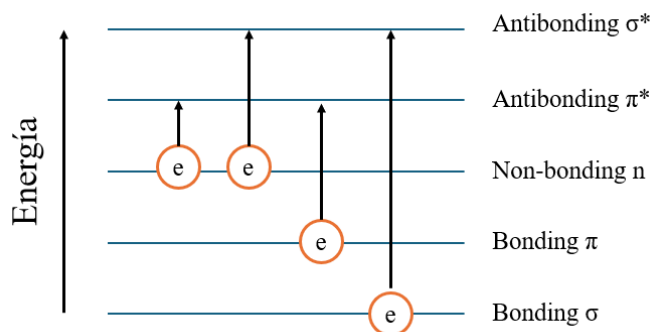


Figura 2.23: Posibles transiciones energéticas en las regiones UV-Vis. Elaboración propia.

Diferentes moléculas pueden absorber distintas cantidades de energía, esta es directamente proporcional a la concentración de la especie que absorbe y a la longitud de la onda, según la ley de Lambert-Beer¹⁴¹:

$$A = \epsilon bC$$

2.3.6.1

Donde A corresponde a la absorbancia a una longitud de onda dada, ϵ es el coeficiente de extinción molar, b longitud de paso de la cubeta donde se realiza la medición y C es la concentración de la disolución.

La instrumentación básica de este tipo de medición se presenta en la Figura 2.24 junto con cada uno de sus componentes, los que, además, son descritos a continuación:¹⁴¹

- Fuente de luz: La excitación eléctrica de deuterio o hidrógeno a bajas presiones produce un espectro continuo de radiación ultravioleta en el rango 160-375 nm. En este caso, deben utilizarse cubetas y ventanas de cuarzo, debido a que el vidrio absorbe radiación en longitudes de onda menores a 350 nm. Para producir radiación en el espectro visible, se utiliza una lámpara de filamento de tungsteno generando longitudes de onda en el rango de 350-2500 nm.
- Monocromador: permite dividir la radiación en distintas longitudes de onda. La radiación entra al monocromador a través de una rendija, el haz choca con el elemento de dispersión (rejilla o prisma) y se divide en las longitudes de onda que lo componen. Posteriormente, el haz abandona el monocromador a través de la ranura.
- Celda de la muestra: el recipiente y solución de la muestra deben ser transparentes y no absorber radiación en el rango UV-Vis, es por ello que se utilizan cubetas de cuarzo para su uso en el rango 350-2000 nm.
- Detector: Es el componente responsable de medir la intensidad de la luz que atraviesa la muestra, transforma la señal luminosa en eléctrica, la que es analizada para determinar la absorbancia de la luz en diferentes longitudes de onda.

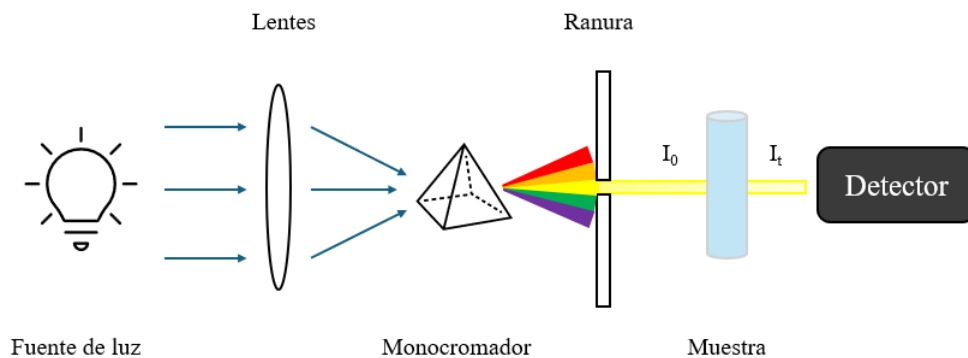


Figura 2.24: Instrumentación del espectrómetro UV-Vis. Elaboración propia.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Modificación de superficies de silicio

En la sección a continuación se presenta en detalle los procedimientos, condiciones de caracterización y técnicas utilizadas para funcionalizar las superficies de silicio (100) con distintas terminaciones con anilina y piridina.

3.1.1. Funcionalización de superficies silicio(100)—OH y silicio(100)—H

3.1.1.1. Materiales y solventes

Como sustrato se utilizaron obleas de silicio(100) pulidas por ambos lados con dopaje tipo p, obtenidas de Virginia Semiconductor, grosor: $400 \pm 25 \mu\text{m}$ y resistividad: $1\text{--}10 \Omega\cdot\text{cm}$.

La modificación química de las superficies se llevó a cabo utilizando reactivos de alta pureza:

- Limpieza sustrato: hidróxido de amonio (Fisher, 29% grado ACS certificado), peróxido de hidrógeno (Fisher, 30% grado ACS certificado), ácido clorhídrico (Fisher, 37.3% grado ACS certificado) y agua desionizada con resistividad de $18\text{M}\Omega\text{ cm}$, obtenida desde un sistema de primera generación de agua Mili-Q (Millipore).
- Pasivación y *etching* del sustrato: *buffer* de ácido fluorhídrico en razón 6:1 (Fisher Chemical) y fluoruro de amonio (Honeywell, 40% grado HPLC),

los que aseguran la remoción del óxido de la superficie y la terminación hidroxilada de la superficie (Si–H).

- Funcionalización del sustrato: piridina (Sigma Aldrich, 99+%, grado ACS) y anilina (Sigma-Aldrich, 99.8% pureza) fueron disueltos, de manera independiente, en mesitileno (Sigma-Aldrich, 99%, grado extra puro). Para prevenir la oxidación de la superficie y mantener una atmósfera controlada durante todo el proceso se utilizó nitrógeno ultrapuro (N₂, grado de investigación, obtenido desde un tanque de nitrógeno líquido).

3.1.1.2. Metodología de síntesis

Las superficies de silicio con terminación hidroxilo (Si–OH) se preparan utilizando sustratos de silicio(100) bajo el procedimiento de limpieza definido por “*Radio Corporation of America (RCA)*”. Primero, los vasos precipitados de teflón se limpian con una solución estándar (SC-1) (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:4 razón volumen) a 70 °C durante 30 min, seguido de 3 limpiezas con agua Mili-Q. Las superficies de silicio son lavadas con acetona, etanol y agua Mili-Q, seguida de una inmersión en solución SC-1 a 70 °C por 10 min para remover compuestos orgánicos. La capa de óxido nativo es eliminada utilizando una solución buffer de HF por 2 min, seguido de lavado adicional con agua Mili-Q.

Para lograr la terminación hidroxilada, las superficies se sumergen en solución SC-2 (HCl:H₂O₂:H₂O=1:1:4 razón volumen) a 70 °C por 10 min. Finalmente, las muestras se limpian con agua Mili-Q y secadas con nitrógeno.

Las superficies hidrogenadas se obtienen mediante *etching* de las superficies de Si–OH, al ser sumergidas en solución buffer de HF durante 1 min, seguido por limpieza con agua Mili-Q. Inmediatamente, son sumergidas en una solución de NH₄F durante 5 min para lograr una terminación de Si–H homogénea. Después de limpieza y secado utilizado nitrógeno, las muestras son almacenadas en mesitileno anhidro para minimizar la oxidación.

La reacción se lleva a cabo utilizando los sustratos con ambas terminaciones (Si–OH/Si–H) y una solución molar de anilina o piridina 0.22 M en mesitileno

bajo atmósfera de nitrógeno durante 4 horas a 100 °C, bajo agitación constante. Una vez finalizada la reacción, las muestras son lavadas secuencialmente con mesitileno, acetona, etanol y agua desionizada (tres veces cada uno de los solventes), para de esta manera remover todas aquellas especies que se encuentran fisisorbidas. Finalmente, las superficies son secadas con nitrógeno

3.1.1.3. Caracterización de las superficies

La composición química y estados de enlace de las superficies modificadas fue analizada de forma *ex-situ* utilizando un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha+ equipado con una fuente de rayos X, Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV) de la Universidad de Delaware, Estados Unidos. La presión de análisis es de 4×10^{-9} Torr con un ángulo *take-off* de 35.3° con respecto al analizador. *Survey* espectro (0-1000 eV) fue adquirido considerando un paso de energía de 200 eV y 1 eV como tamaño del paso. Los espectros de alta resolución para los niveles energéticos de N(1s), Si(2p), O(1s) y C(1s) fueron recolectados considerando 50 eV como paso de energía y 0.1 eV como tamaño del paso. El tratamiento posterior de los datos obtenidos fue realizado utilizando el software CasaXPS (versión 2.3.25). Finalmente, la calibración de todos los espectros de alta resolución se realizó considerando el *peak* de Si(2p) a 99.4 eV (enlace Si—Si).

Imágenes topográficas de la superficie y rugosidad fueron recolectadas vía *ex-situ* utilizando el microscopio de fuerza atómica (AFM) Bruker nano IR2 en modo *tapping*. La normalización y evaluación de la rugosidad de las superficies se realizó utilizando el software Gwyddion (versión 2.66).

3.1.2. Funcionalización de superficies silicio(100)—Cl

3.1.2.1. Materiales y solventes

Como sustrato se utilizaron obleas de silicio(100) pulidas por un lado con dopaje tipo p, obtenidas de Virginia Semiconductor, grosor: 400 ± 25 μm y resistividad: 1–10 $\Omega \cdot \text{cm}$, y obleas de silicio (100) pulidas por ambos lados, tipo N, sin dopar, con resistividades mayor a 1000 $\Omega \cdot \text{cm}$, obtenidas de MundoLab.

La modificación química de las superficies se llevó a cabo utilizando reactivos de alta pureza:

- Limpieza sustrato: 2-propanol ($\geq 99.5\%$, Merck) etanol ($\geq 99.5\%$, Merck) y tolueno (reactivo grado ACS, $\geq 99.5\%$, Merck).
- Terminación clorada: tolueno (reactivo grado ACS, $\geq 99.5\%$, Merck) , 3-(cloropropil) trietoxisilano (Sigma Aldrich, 95%, grado ACS certificado).
- Rección moléculas de interés: anilina (reactivo grado ACS, $\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich), piridina (reactivo grado ACS, $\geq 99.0\%$, Sigma Aldrich), tolueno (reactivo grado ACS, $\geq 99.5\%$, Merck).

3.1.2.2. Metodología de síntesis

El proceso modificación de las superficies comienza con el corte de las obleas de silicio en dimensiones de 1cm^2 , utilizando lápiz punta diamante y pinzas recubiertas que evitan el rayado de las muestras. A continuación, las superficies son sonicadas en 20 mL de 2-propanol y luego 20 mL de etanol durante 5 minutos cada solvente, luego se activan utilizando lámpara de UV durante 3 min a una distancia de 5 cm.

Para la etapa de reacción, las superficies se sumergen en 8 mL de tolueno seco y $13.4\ \mu\text{L}$ de 3-(cloropropil) trietoxisilano durante 15 min a 80°C , transcurrido este tiempo las superficies se dejan enfriar a temperatura ambiente y luego son sonicadas durante 5 min en tolueno seco y secadas en horno de vacío a 30 min durante 120°C .

Posteriormente para la reacción de las superficies con terminación clorada con anilina o piridina se utilizan los siguientes volúmenes de solvente:

Tabla 3.1.1: Parámetros de reacción superficies cloradas.

Molécula	Volumen (mL)	Molaridad (M)	Volumen solvente (tolueno) (mL)
Anilina	0.20	0.22	9.80
Piridina	0.18	0.22	9.82

Cada una de estas reacciones se lleva a cabo de manera independiente en un matraz de boca redonda bajo agitación constante durante 4 h a 100°C.

Finalmente, una vez terminado el tiempo de reacción, las superficies se dejan enfriar a temperatura ambiente y luego son sonicadas durante 5 minutos en 20 mL de 2-propanol y 20 mL de etanol. Se almacenan en un desecador de vacío.

3.1.2.3. Caracterización de las superficies

La composición química fue analizada de forma *ex-situ* utilizando el espectrómetro FTIR Nicolet iS50 con el accesorio ATR-VeeMAX III acoplado del Laboratorio de Materiales Moleculares en la Universidad de Chile. El cristal utilizado es de germanio (índice de refracción igual a 4) y ángulo de cara de 60°. Cada uno de los espectros es medido en el rango 4000 cm⁻¹-650 cm⁻¹ con detector MCT/A, 128 scans y resolución de 4cm⁻¹ considerando distintos ángulos de incidencia del haz infrarrojo (40°, 50°, 60° y 70°). El blanco de cada una de las muestras es el aire, posteriormente los espectros se analizan mediante el software OMNIC.

La hidroafinidad de las superficies de silicio fue analizada en cada una de las etapas (pre y post reacción con el cloro-silano y anilina/piridina) utilizando un goniómetro de ángulo de contacto, en configuración *sessile drop*, con un volumen de gota de 5 µL, parámetros que se modifican en el software ADVANCE.

3.2. Catalizador molibdato de bismuto para la oxidación de propileno a acrilonitrilo

En esta sección se detallan los materiales, metodología de síntesis y caracterización del material catalítico, en este caso, molibdato de bismuto en fase Alpha.

3.2.1. Materiales y solventes

Para la síntesis del catalizador se utilizó ácido nítrico (Sigma Aldrich, 70%, reactivo grado ACS), nitrato de bismuto pentahidratado (Sigma Aldrich, $\geq 98.0\%$, reactivo grado ACS), molibdato de amonio tetrahidratado (Sigma Aldrich, 81.0-83.0% base MoO_3 , Bioreactivo) y solución de hidróxido de amonio (Sigma Aldrich, 28.0-30.0% base NH_3 , reactivo grado ACS).

3.2.2. Metodología de síntesis

Para la síntesis del catalizador $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ se utilizan 2.4257 g de nitrato de bismuto pentahidratado, los que son disueltos en 10 mL de HNO_3 2M bajo constante agitación por 10 min. De manera paralela, 1.3272 g de molibdato de amonio tetrahidratado se agitan en 10 mL de agua destilada durante 10 min. Una vez terminado el tiempo, se adiciona la solución que contiene el bismuto a la solución de molibdato y se agita durante 30 min. En esta etapa es necesario asegurar que el valor del pH sea igual a 2, por lo tanto, se adicionan 5 mL de NH_4OH en razón 1:1.

Posteriormente, se lleva a cabo la reacción mediante síntesis hidrotermal, para esto se añade la mezcla al reactor hasta alcanzar el 80% de su capacidad, se introduce en la estufa durante 20 h a $140\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez finalizada la reacción, la muestra se deja enfriar a temperatura ambiente.

Por último, se debe limpiar el catalizador con agua destilada, esperando que decante y eliminando el sobrenadante. La muestra es secada durante 20 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$, una vez completado el tiempo se retira el catalizador del vaso precipitado en el que se encuentra y se muele con la ayuda de un mortero para posteriores caracterizaciones. A continuación se presenta una foto del catalizador obtenido previa y post etapa de molienda.



Figura 3.1: Etapa final de la síntesis del catalizador de bismuto en fase Alpha.

3.2.3. Equipos de caracterización

La composición química fue analizada de forma *ex-situ* utilizando el espectrómetro FTIR Nicolet iS10 con detector DTGS KBr. Cada espectro fue recolectado con una cantidad de 32 scans y resolución de 4 cm^{-1} , en el rango de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} . Finalmente, para cada una de las muestras, aire fue considerado como blanco.

La caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X se realizó en el difractómetro de rayos X de polvo D8 ADVANCE marca Bruker de la Universidad de Chile, que posee un tubo de cobre (radiación $\text{Cu K}\alpha=1.5604\text{ \AA}$).

Finalmente, se utiliza el espectrofotómetro UV-770 en reflectancia difusa y con valores de longitud de onda dentro del rango 700 nm – 250 nm para investigar la absorción óptica del catalizador molibdato de bismuto.

4. RESULTADOS

4.1. Modificación de superficies de silicio

En principio, fue necesario determinar y establecer los parámetros de reacción para el proceso de funcionalización de las superficies de silicio(100). Estudios previos reportan la modificación de este tipo de superficies en condiciones de UHV y solución (*wet chemistry*) con terminaciones cloradas (Si-Cl),⁶⁷ silicio(111) -Cl en *wet chemistry* y modificado con 4 moléculas derivadas de la anilina,¹⁴² y silicio(111) -Cl con posterior adsorción de trifluoroetilamina y para-fluoroanilina en solución.¹⁴³

Se decide evaluar y desarrollar la funcionalización de superficies en solución (*wet chemistry*) ya que es necesario adecuar las condiciones de reacción al equipamiento del laboratorio. En nuestro caso, no contamos con reactores UHV y, además, de esta forma podemos estudiar los mecanismos y modos de adsorción de las moléculas en condiciones reales, expuestas a condiciones ambientales, como la oxidación.

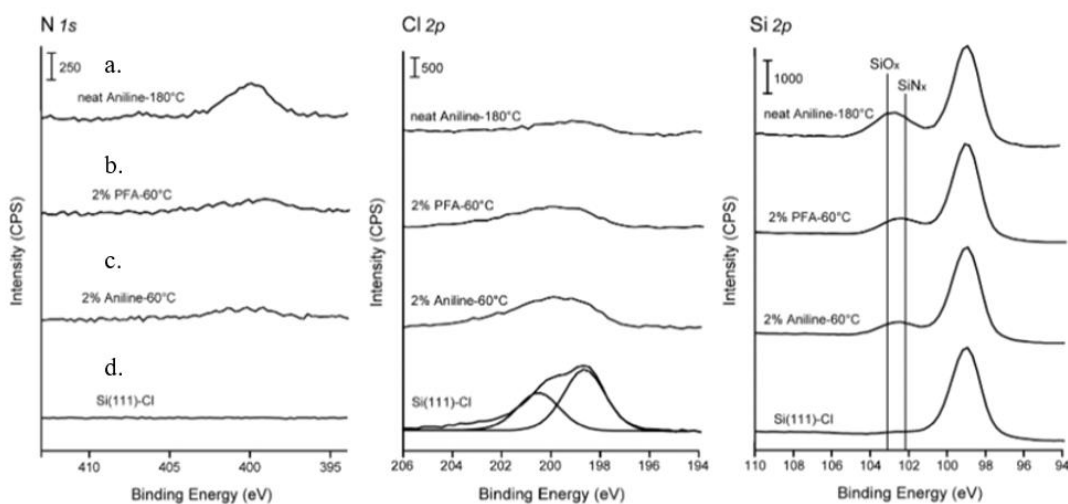


Figura 4.1: Resumen de los espectros XPS de alta resolución N(1s), Cl(2p) y Si(2p) de las superficies de Si(111)-Cl reaccionadas con anilina pura a 180°C (a.), 2% para-fluoroanilina a 60 °C en tetrahidrofurano THF (solvente) (b.) y 2% anilina en THF a 60°C (c). Obtenido con permiso de (Cui et al., 2014). Copyright 2014 American Chemical Society.

La Figura 4.1 muestra que la adsorción de anilina en THF ocurre a una temperatura de 60 °C y 2% v/v, bajo estas condiciones se evita la oxidación excesiva de la superficie y el punto de ebullición del solvente (66°C). De igual forma, se puede observar que el peak del N 1s es prominente en el caso de la adsorción de anilina a 180°C ya que la reacción se llevó a cabo con el reactivo puro, pero a su vez esto conlleva una mayor oxidación de la superficie de silicio(111), tal como se presenta en el espectro de alta resolución del Si(2p). Por lo tanto, se plantea evaluar el comportamiento de la reacción aumentando la temperatura del sistema, manteniendo la concentración (2%v/v) constante ya que está reportado que el aumento de dicho parámetro incrementa la probabilidad de fisorción de las moléculas y también, a bajas concentraciones la adsorción es más homogénea a lo largo de la superficie.¹⁴² Bajo esta condición es necesario modificar el solvente ya que su punto de ebullición sería menor a la temperatura de reacción, generando cambios en la concentración en función del tiempo.

El reporte mencionado anteriormente,¹⁴² modifica la superficie de silicio con moléculas aromáticas derivadas de la anilina mediante reacciones mediadas por mesitileno como solvente, debido a que su estructura molecular es lo suficientemente grande para ubicarse en los defectos de la superficie, y, además, cumple con los requerimientos de reacción de nuestro estudio, ya que su punto de ebullición es de 164.7°C.

En función de lo antes mencionado, es que se plantea como punto de partida, realizar la modificación de las superficies de silicio(100) con terminación clorada para la posterior adsorción de anilina y piridina (2%v/v en mesitileno) a 100°C durante 4 h bajo agitación constante. Finalmente es necesario destacar, que no se han reportado estudios de este tipo de funcionalización utilizando piridina.

4.1.1. Superficies de silicio(100) con terminación —OH y —H

Antes de comenzar esta sección, es necesario mencionar que la modificación de las superficies de silicio(100) con terminación —OH y —H y posterior caracterización mediante XPS y AFM fue realizada durante una pasantía de investigación de 10 semanas en la Universidad de Delaware, Estados Unidos. Es por esto que hay resultados que fueron realizados posterior a esta instancia, y presentan algunas variaciones que se detallan en la sección respectiva.

4.1.1.1. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Todos los espectros de alta resolución fueron calibrados con respecto al Si con un valor de 99.4 eV, y no a 284.6 eV correspondiente al C adventicio, debido a que existe contaminación inherente al proceso de funcionalización al no realizarse bajo la reacción bajo condiciones de *ultra high vacuum*. Además, las moléculas anilina y piridina poseen anillos aromáticos dentro de su estructura, cuyo mecanismo de adsorción a la superficie aún es desconocido.

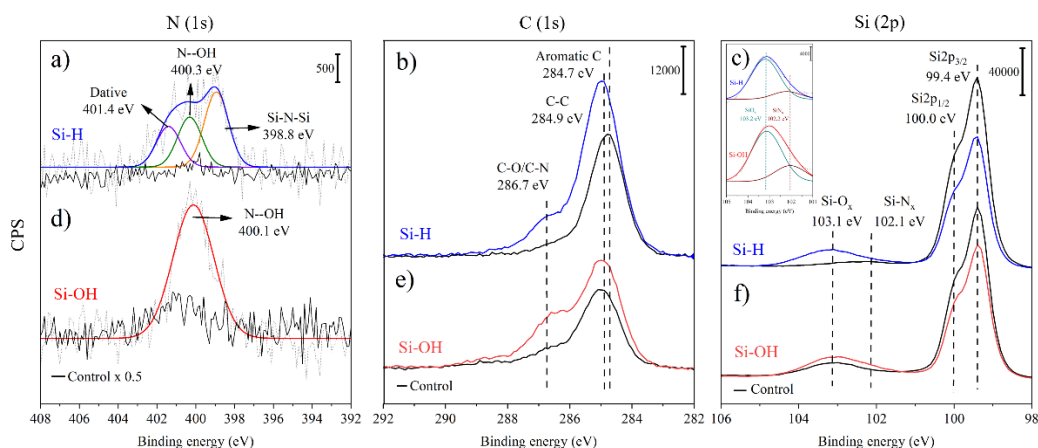


Figura 4.2: Espectros N(1s), C(1s) y Si(2p) alta resolución para la molécula de anilina. En color negro se presentan los controles (superficie sin reaccionar), en rojo y azul superficie hidroxilada e hidrogenada posterior al proceso de funcionalización, respectivamente.

En primera instancia, es posible notar en la Figura 4.2 que el control de las superficies de silicio hidrogenado e hidroxilado no presentan una señal de nitrógeno. En el caso de la superficie de Si-H, el peak asociado a esta reacción es ancho y presenta asimetría, lo que da indicios de la formación de distintos enlaces entre el nitrógeno y otras especies químicas. Para determinar los distintos ambientes del nitrógeno, se realiza la deconvolución de la curva mediante el software CasaXPS y se observan 3 componentes ubicados a 400.1 eV, 400.3 eV y 398.9 eV, con un valor de *full width at half maximum* (FWHM) igual a 1.5 eV para todos ellos. Este parámetro representa el ancho de cada uno de los peaks, y en el caso de la modificación de superficie de silicio con moléculas derivadas de la anilina se reportan valores entre 1.25-1.62 eV (fenilendiamina).¹⁴²

Estudios previos en condiciones de vacío ultra alto, presentan la quimisorción de aminas en valores de energía de enlace entre 398 – 399 eV sobre silicio, con enlaces del tipo Si–N. Además, también se ha observado que la reacción termal de aminas promueve la formación de enlaces de tipo puente Si–N–Si. Es por esto que, la señal de menor valor de energía de enlace se asigna a especies del tipo puente entre Si–N–Si.

Es posible notar que la superficie de silicio se oxida producto de la reacción lo genera interacciones de tipo puentes de hidrógeno entre la molécula y la superficie favoreciendo la fisisorción, y a su vez contribuir a que el valor del FWHM sea alto, no pudiendo identificar las especies presentes debido a la resolución del equipo. Literatura con moléculas derivadas de la anilina, muestran diferencia de 0.8 eV entre fenómenos de fisisorción y quimisorción,¹⁴⁴ por ende, es posible asociar el peak de 400.3 eV al enlace Si–N, pero con una contribución de interacciones que favorecen la fisisorción de la anilina, aumentando el valor de BE. Finalmente, el peak a 404.4 eV, se asocia a enlaces del tipo dativo, generado por defectos en la superficie.¹⁴⁵

A diferencia del espectro de N(1s) en la superficie hidrogenada, la superficie hidroxilada presenta un único y simétrico peak, ubicado a 400.1 eV y con un valor de FWHM de 2.4 eV. Por lo tanto, y tal como se explicó anteriormente, es posible asignarlo a la fisisorción de anilina sobre la superficie, favorecida por la oxidación de esta, con una contribución del enlace Si–N, debido al ancho de este peak.

Siguiendo con el espectro de alta resolución C(1s) de ambas superficies con anilina (Si–H y Si–OH), se produce un aumento en la intensidad del peak, debido a la adsorción de moléculas, en cuya estructura se encuentran presentes átomos de carbono enlazados a hidrógeno, nitrógeno y carbono. Estudios previos asignan el peak a 284.7 ± 0.1 eV a hidrocarburos.¹⁴⁶ El peak ubicado en 286.7 eV se asocia a enlaces entre C con átomos más electronegativos como C–N y C–O en el rango 285-287 eV,⁶⁷ el primero proviene del enlace C–NH₂ de la molécula y el segundo, a contaminación inherente al proceso desarrollado en condiciones de *wet chemistry*.

Finalmente, el espectro de alta resolución de Si(2p), muestra un comportamiento similar para ambas terminaciones. Previa reacción, se observa un peak en 103.2 eV indicativo de una pequeña oxidación sobre la superficie (SiO_x).¹⁴⁷ Posteriormente, la intensidad de esta señal aumenta, indicando no solo la oxidación de la superficie sino también la formación de una mezcla de especies, entre ellas nitrógeno,¹⁶⁴ en concordancia con lo observado y explicado para el espectro de alta resolución de N(1s).

Debido a que la reacción se llevó a cabo bajo atmósfera controlada de nitrógeno, la presencia de la señal oxidada en la superficie hidrogenada confirma la fisisorción de anilina sobre el Si.

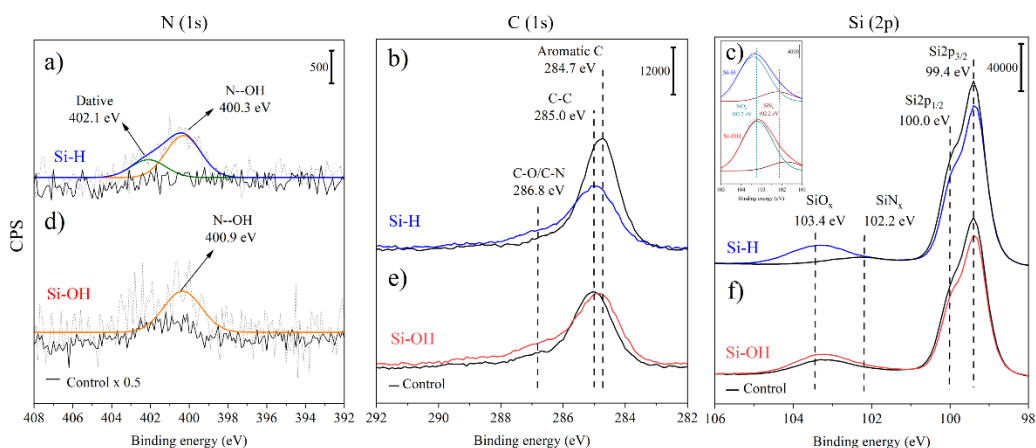


Figura 4.3: Espectros N(1s), C(1s) y Si(2p) alta resolución para la molécula de piridina. En color negro se presentan los controles (superficie sin reaccionar), en rojo y azul superficie hidroxilada e hidrogenada posterior al proceso de funcionalización, respectivamente.

Analizando primeramente el espectro de alta resolución de N(1s) de la Figura 4.3, no es posible observar una señal asociada a la presencia de dicha especie en ninguno de los controles. Posterior a la etapa de reacción, la superficie de silicio hidrogenado muestra un peak bastante ancho y asimétrico, por lo tanto, es necesario realizar la deconvolución para determinar las especies que se están formando.

Se destaca que la adsorción de piridina en solución sobre silicio a través de enlaces Si—N es poco favorable, ya que la reacción genera hidrógeno molecular y agua como subproductos, los que no fueron observados experimentalmente. Sin embargo, debido al par de electrones no enlazantes es de esperar la adsorción de piridina a la superficie, lo que se ha demostrado en estudios bajo condiciones de vacío ultra alto.

Considerando la presencia de defectos y oxidación de la superficie, se asigna el peak de 402.1 eV a enlaces del tipo dativo, consistente con lo reportado en literatura bajo condiciones de vacío ultra alto.

Para los valores *binding energy* más bajos, es difícil establecer claramente qué especies se están formando, ya que estudios previos asignan fisisorción de la molécula a 399 eV, lo que difiere en gran medida a los valores presentados. Pero, tal como lo explicado en el caso de la anilina, el peak sigue siendo lo suficientemente ancho y existe oxidación de la superficie, pudiendo presentar la contribución de más de una especie, a través de la interacción mediante puentes de hidrógeno con la molécula.

A diferencia del espectro C(1s) de la superficie modificada con anilina, la reacción con piridina no presenta grandes cambios respecto a la superficie control, por lo que no es posible confirmar la adsorción de esta molécula únicamente con este espectro. Además, la intensidad de la señal asociada a la formación de especies del tipo C—O, C—N, es bastante baja y muy similar a la del control, por lo que principalmente puede estar relacionada a contaminación ambiental y no procesos de adsorción. Todo esto en correspondencia con lo presentado también para el espectro de Si(2p), donde es clara la presencia de especies oxidadas a valores de energía de enlace de 100 eV para ambas superficies. Además, existe una pequeña contribución de especies del tipo Si—N_x tal como se puede ver en la imagen adjunta en el espectro de Si(2p).

4.1.1.2. Atomic force microscopy (AFM)

Al igual que la caracterización realizada mediante XPS, una vez finalizada la reacción, las muestras fueron inmediatamente medidas por AFM.

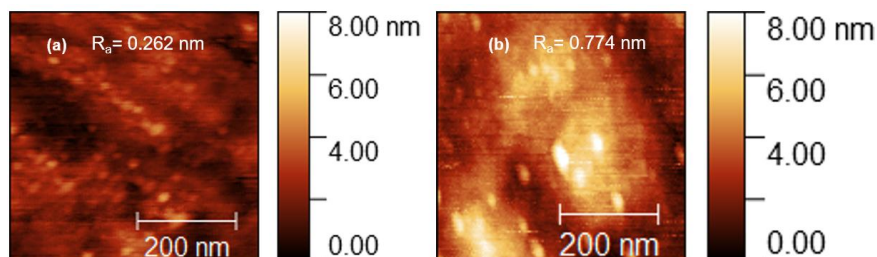


Figura 4.4: Resultados AFM de la funcionalización de (a) Si(100) —OH y (b) Si(100) —H con anilina.

La caracterización mediante AFM de las superficies de silicio modificadas con anilina fue realizada posteriormente a la pasantía de investigación, y en este caso no se evaluó la cantidad de lavados post-reacción, por ende, no es posible concluir respecto al fenómeno de fisisorción.

La Figura 4.4 muestra un valor de rugosidad mayor en la superficie de silicio funcionalizada con anilina con terminación hidrogenada que hidroxilada, en este último caso la modificación es más homogénea sobre la muestra.

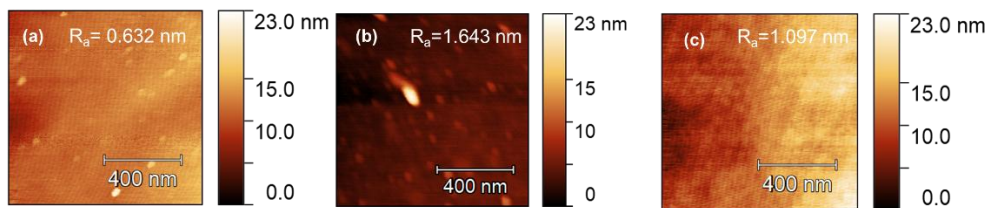


Figura 4.5: Resultados AFM de la funcionalización de Si(100) —H con piridina, (a) control, (b) 1 limpieza post reacción, y (c) limpieza con mesitileno, acetona, etanol y agua desionizada.

Tal como muestra la Figura 4.5, posterior a la reacción, la superficie presenta un aumento en el valor de la rugosidad respecto al control, asociado a la adsorción de la piridina sobre el silicio.

Posteriormente, se decide verificar si es que existen variaciones en la de rugosidad en función de un aumento en la cantidad de lavados post reacción. Se puede observar en la Figura 4.5 (c) que el valor de este parámetro disminuyó al agregar limpiezas con distintos solventes, esto se debe principalmente a moléculas que se encontraban fisisorbidas sobre la superficie.

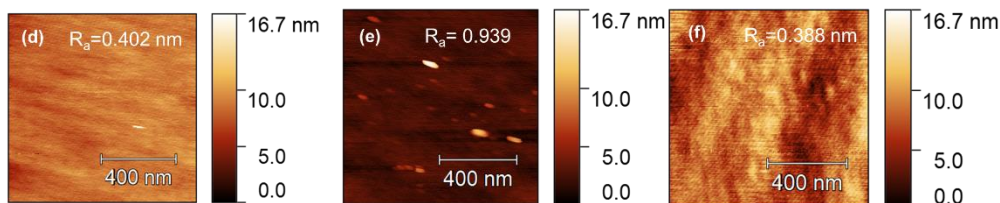


Figura 4.6: Resultados AFM de la funcionalización de Si(100) —OH con piridina, (d) control, (e) 1 limpieza post reacción, y (f) limpieza con mesitileno, acetona, etanol y agua desionizada.

En el caso de la funcionalización de Si—OH con piridina, el comportamiento es el mismo que en Si—H con piridina. El valor de la rugosidad aumenta posterior a la reacción y disminuye en función de una mayor cantidad de limpiezas de la superficie (fenómeno de fisisorción), tal como se presenta en la Figura 4.6.

Finalmente, observando las superficies presentadas en (c) y (f) se infiere que la funcionalización con piridina en más homogénea al interactuar con la terminación hidrogenada que hidroxilada. Hay que recalcar que no es posible comparar estos valores con literatura, ya que no se encontraron caracterizaciones mediante AFM para este tipo de modificación.

4.1.2. Superficies de silicio(100) con terminación —Cl

La modificación de superficies con terminación clorada fue desarrollada en Chile, específicamente en el Laboratorio de Materiales Moleculares de la Universidad de Chile, posterior a la pasantía de investigación. Si bien es una continuación del trabajo realizado, esto generó cambios en los protocolos de funcionalización, que fueron descritos en la sección de metodología, no así en las condiciones de reacción.

Debido a que se han reportado estudios de adsorción de anilina sobre terminaciones cloradas, es necesario modificar la superficie de silicio con cloro.⁶⁷ Previamente se ha estudiado la adsorción de 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) sobre superficies de Si(100) con terminación —OH ,¹⁴⁸ en base a este estudio y la gran variedad de derivados de esta molécula, es que se plantea la posibilidad de utilizar 3-(Cloropropil)-trióxido de silano (CPTES) como monocapa autoensamblada para la posterior adsorción de anilina y piridina, sobre una terminación Cl. Considerando esta información, el protocolo de limpieza y etapa previa a la reacción, se modifica y difiere del protocolo presentado para las superficies con terminación hidrogenada e hidroxilada.

El procedimiento comienza con la limpieza de las superficies de silicio, utilizando distintos solventes que permiten remover los compuestos orgánicos que se encuentran presentes. Posteriormente, se utiliza una lámpara de UV que, mediante radiación ultravioleta permite formar enlaces Si—OH .¹⁴⁹ Posteriormente, se lleva a cabo la reacción durante 15 min utilizando CPTES en tolueno, luego la superficie se lava con el mismo solvente, para eliminar todas aquellas moléculas fisisorbidas, y se introduce a un horno de vacío a 120 °C durante 30 min, para eliminar cualquier traza de solvente que pudiese interferir para la adsorción de la anilina y piridina. En este punto, el protocolo de reacción es el mismo al realizado durante la pasantía de investigación.

4.1.2.1. *Attenuate total reflection - Fourier transform infrared (ATR-FTIR)*

Se estudia el espectro infrarrojo en cada una de las etapas del proceso de funcionalización, es decir: superficie de silicio sin modificar (control o blanco), superficie de silicio con CPTES y luego la adsorción de anilina y piridina.

Para determinar los peaks de interés de cada una de las moléculas puras se analizan sus espectros infrarrojos en solución, los que son presentados en la Figura 4.7.

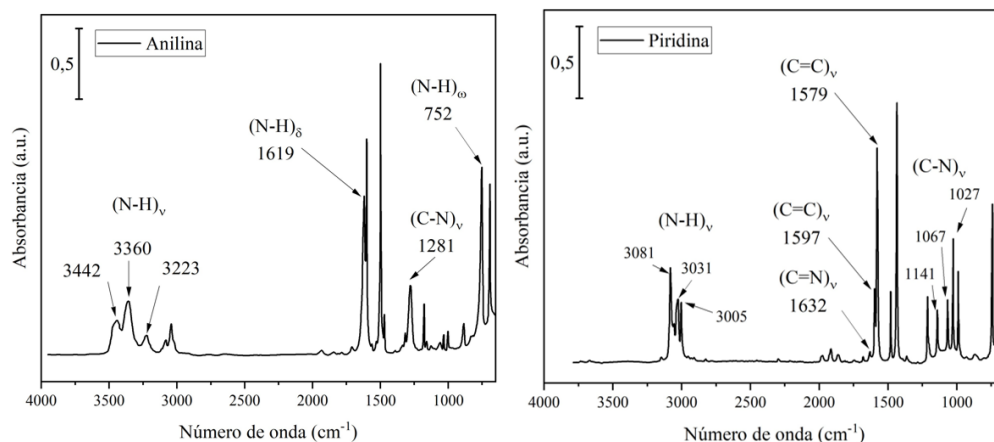


Figura 4.7: Espectro infrarrojo de anilina (izquierda) y piridina (derecha).
Obtenidos desde *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

Los modos vibracionales característicos de cada una de las moléculas presentados en la figura anterior se resumen en la Tabla 4.1.1, en ella se observan los enlaces N—H y C=N de la estructura aromática.

Tabla 4.1.1: Modos vibracionales moléculas anilina y piridina en solución.

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
752, 1619, 3343	(N—H) _ω anilina
3223	(N—H) _v anilina ¹⁵⁰
3081, 3031, 3005	(N—H) _v piridina
3360	(N—H) _δ anilina
1281	(C—N) _v anilina ¹⁵¹
1579, 1597	(C=C) _v piridina ¹⁵¹
1632	(C=N) _v piridina ¹⁵¹

Con esta información se conocen los peaks característicos que deben observarse posterior al proceso de funcionalización del Si(100), y que permitirán analizar cómo se enlazan ambas moléculas a la superficie.

Dadas las características del accesorio VeeMAX III, es posible modificar el ángulo de incidencia del haz infrarrojo, el que, dependiendo de su valor, permitirá observar en mayor detalle la superficie del silicio(100) modificado

o el *bulk* del material. Es por esto, que antes de analizar en que valor de número de onda se encuentra cada enlace característico de la molécula, se realiza un barrido a distintos ángulos, considerando desde 40° a 70°.

A partir de la Figura 4.8 es posible determinar el ángulo que entrega una mayor información sobre el proceso de modificación, y, por tanto, será el elegido para realizar la asignación en cada uno de los peaks. Se presentan, además, las zonas donde se encuentran enlaces característicos de la molécula y propios de las condiciones ambientales bajo las que se lleva a cabo el proceso de funcionalización. El ángulo seleccionado es de 50° ya que es posible observar los peaks característicos con una mayor intensidad, esto tiene concordancia con lo esperado, ya que a mayores ángulos de incidencia mayor es la penetración sobre el sustrato.

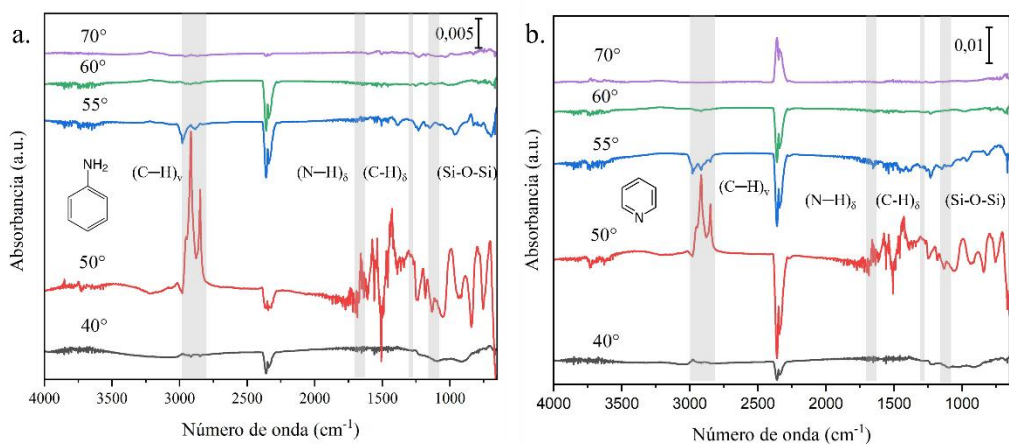


Figura 4.8: Espectro infrarrojo superficie de silicio clorada y posterior adsorción de anilina (a) y piridina (b).

Una vez seleccionado el ángulo de incidencia ideal para el análisis, se asignan los peaks de interés considerando en ambos procesos de modificación la

superficie de silicio son modificar, silicio(100)—Cl y silicio(100)—Cl con posterior adsorción de anilina y piridina.

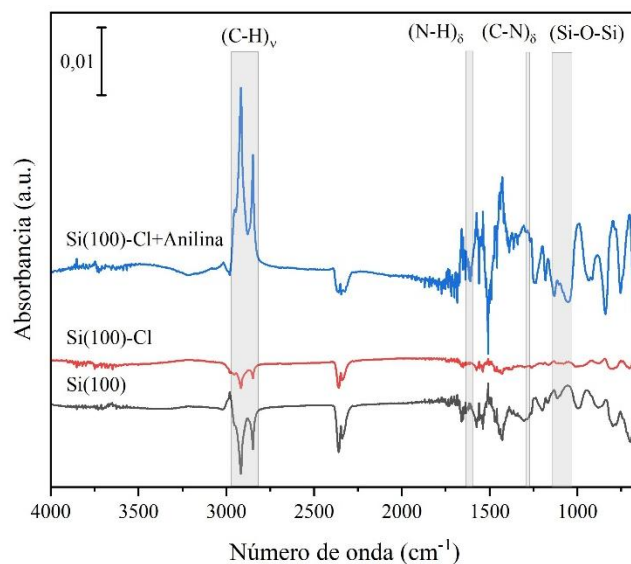


Figura 4.9: Espectro IR silicio(100): sin modificar (negro), con terminación clorada (rojo) y superficie de con terminación clorada y posterior reacción con anilina (azul).

Conociendo entonces los enlaces característicos, se asignan tal como se presentan en la Figura 4.9 y se describen a continuación: en primer caso se presentan los distintos modos vibracionales del enlace Si—O—Si entre 1040-1140 cm^{-1} ,¹⁶⁹ que corresponden a la adsorción de la moléculas CPTES sobre el silicio y que poseen una mayor intensidad en el espectro de Si—Cl+anilina y no así en Si—Cl. Esto se debe principalmente a que este último espectro es el resultado de la sustracción entre la superficie modificada y el control (Si), y la monocapa formada sobre el sustrato es de unos cuantos nanómetros de espesor, por lo que gran parte de la señal es sustraída por la superficie. Además, se ve un aumento de la señal de los enlaces C—H, en el rango 2800-2990 cm^{-1} ,¹⁵² a medida que se adsorben más moléculas sobre el silicio, siendo concordante con los esperado ya que el CPTES y anilina poseen grupos CH_2 dentro de su estructura. Finalmente, se encuentran presentes enlaces que confirman la adsorción de anilina como lo son el N—H y C—N, en 1519 cm^{-1} ,¹⁴² y 1287 cm^{-1} , respectivamente.¹⁵⁰

Los resultados muestran la presencia de los enlaces de interés característicos de las moléculas orgánicas, y debido a los limpiezas realizadas posteriormente a la reacción, estos confirman fenómenos de quimisorción sobre la superficie. Sin embargo, para asegurar la correcta asignación de cada uno de los peaks a procesos de quimisorción y no fisisorción, se sugiere realizar un estudio que permita comparar los resultados anteriormente presentados (color azul) con la misma reacción a una mayor temperatura (110 K) y formando multicapas sobre la superficie (proceso de fisisorción).¹⁵³

A diferencia del proceso anterior, no existe literatura acerca de la adsorción de piridina o moléculas derivadas de la misma sobre alguna superficie de silicio, por lo que el análisis se basará únicamente en la asignación de los peaks según la Figura 4.7, aunque es necesario destacar que existirá un desplazamiento de los valores en número de onda respecto a la molécula pura en solución y aquella adsorbida, debido a este depende de los átomos que se están enlazando, tal como se muestra en la ecuación 3.6.2.4.

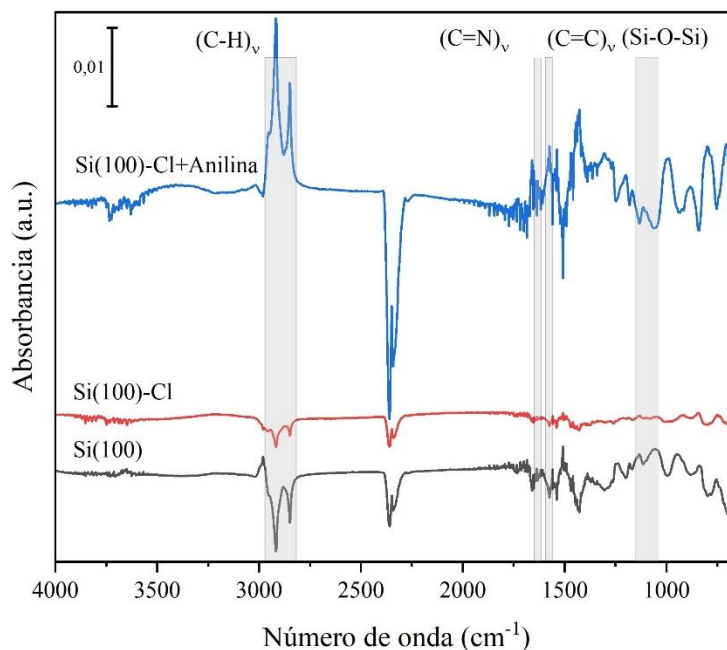


Figura 4.10: Espectro IR silicio(100): sin modificar (negro), con terminación clorada (rojo) y superficie de con terminación clorada y posterior reacción con piridina (azul).

Al igual que en el proceso de funcionalización con anilina, se observan los distintos modos de vibración del enlace Si—O—Si correspondientes a la adsorción del CPTES, y el enlace C—H entre los 2800 y 2990 cm^{-1} , el que aumenta en función de las moléculas depositadas sobre el sustrato. Finalmente, y los enlaces que confirman el anclaje de la piridina corresponden a los ubicados en 1636 cm^{-1} (C=N) y 1583 cm^{-1} (C=C), correspondientes al anillo aromático, pero no es posible asegurar que estos peaks correspondan a procesos de quimisorción, para ello es necesario realizar un estudio en mayor detalle aumentando la temperatura de reacción y generando la formación de multicapas sobre la superficie de silicio.

4.1.2.2. *Water contact angle (WCA)*

Se realiza esta caracterización para evaluar los cambios en la hidroafinidad de la superficie de silicio en cada una de las etapas del proceso de funcionalización y de esta forma, complementar la información observada mediante ATR-FTIR.

Los valores presentados para la superficie de silicio (control) y silicio con terminación hidroxilada corresponden a los reportados anteriormente,¹⁴⁸ en ellos se observa un aumento en la hidrofobicidad del sustrato hidroxilado respecto al silicio sin modificar, en ambos casos los valores presentados corresponden a los reportados para superficies limpias y activadas.¹⁵⁴ Para el caso del control se han presentado valores de $26^\circ \pm 0.4^\circ$,¹⁵⁵, considerando 3 mediciones y valores cercanos a 40° en superficies de silicio oxidadas.¹⁵⁶

No fue posible encontrar estudios previos que modificaran este tipo de superficies con CPTES, por lo que se utilizará como referencia la molécula APTES, ya que ambas moléculas comparten la misma estructura, pero poseen terminaciones diferentes, CPTES tiene un cloro en la cola, y APTES un grupo amino.

El valor reportado para APTES es de $61.2^\circ \pm 0.3^\circ$ para 3 mediciones realizadas que, además, permite corroborar que se ha formado una monocapa autoensamblada.¹⁵⁷ Considerando esta información como punto de referencia, que el valor de ángulo de contacto obtenido para el Si con terminación clorada sea mayor tiene sentido, debido a que el grupo cloro es más hidrofóbico en

comparación con el grupo amino, que puede interactuar con el agua mediante puentes de hidrógeno. Finalmente, para superficies de silicio modificadas con anilina, se presentan valores de $72.5^\circ \pm 0.3^\circ$ para 3 mediciones,¹⁵⁸ si bien los valores son cercanos difieren en algunos grados, esto podría estar asociado a la presencia de suciedad sobre la superficie, debido a que la caracterización es realizada ex situ, o a grupos cloro que se encuentren aún sobre la superficie y no hayan reaccionado con la molécula. De manera análoga para piridina, no se encontraron resultados anteriores bajo condiciones similares, pero debido a su similitud estructural con anilina, sus valores de ángulo de contacto son cercanos.

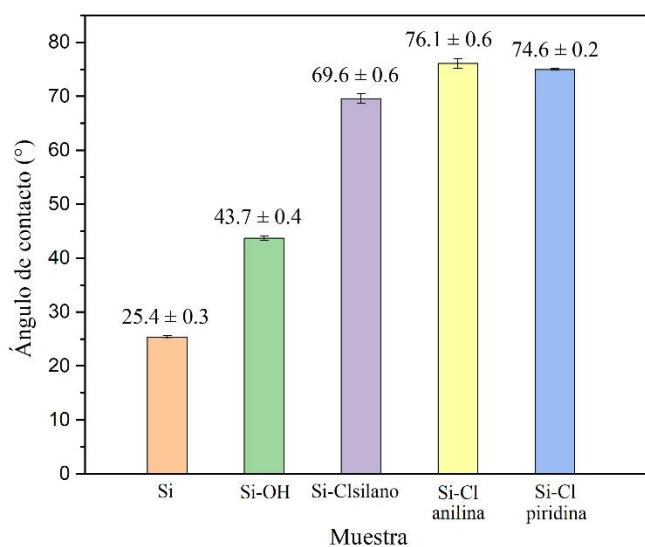


Figura 4.11: Caracterización funcionalización de superficies de silicio con terminación clorada para posterior ensamblaje de anilina y piridina.

4.2. Síntesis catalizador molibdato de bismuto

4.1.2. FTIR

Se analizan los enlaces presentes en el catalizador mediante técnica IR en transmitancia. Hay que destacar que para obtener una buena señal y poder identificar claramente los peaks de interés, se preparó una pastilla del catalizador en bromuro de potasio (KBr) en razón 1:3; respectivamente, cuyos resultados se presentan en la imagen a continuación.

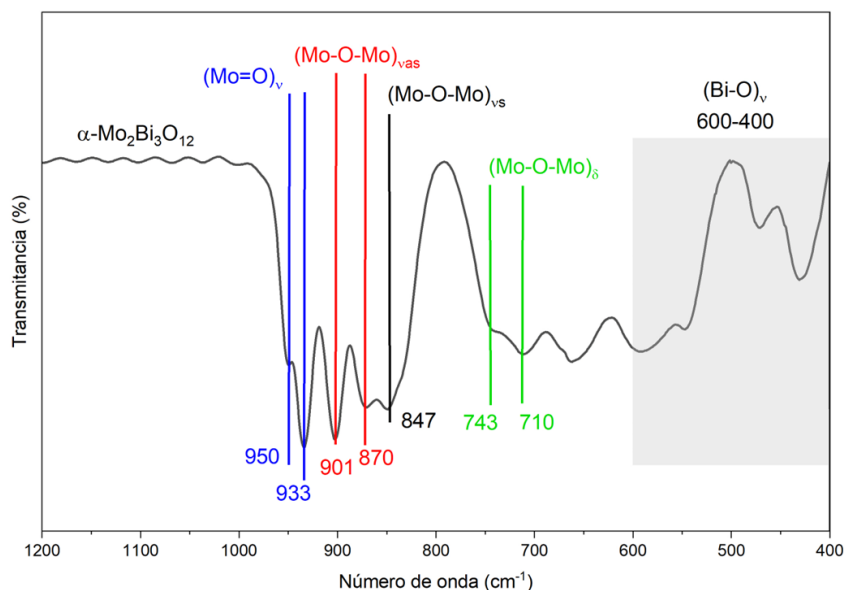


Figure 4.12: Espectro infrarrojo catalizador molibdato de bismuto en fase Alpha.

Es necesario mencionar que, si bien el espectro infrarrojo fue medido desde el rango 4000cm^{-1} a 400 cm^{-1} , únicamente se presenta el rango $1200\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$, ya que es allí donde se pueden observar los modos vibracionales de los enlaces del catalizador.¹⁵⁹ Además, la muestra representa el triplicado del catalizador sintetizado.

A continuación, se presenta una imagen de la estructura molecular de molibdato de bismuto en fase Alpha, con sus respectivos enlaces, la que permitirá visualizar y entender de mejor forma cuáles son los enlaces que debemos observar en el espectro infrarrojo.

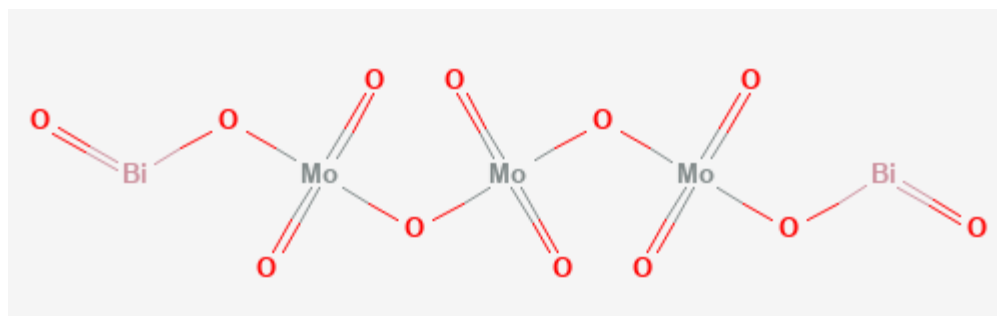


Figure 4.13: Estructura molecular del catalizador molibdato de bismuto en fase Alpha. Obtenido de National Center for Biotechnology Information (2025). PubChem

Compound Summary for CID 56845529, Bismuth(III) molybdate. Retrieved June 29, 2025, from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bismuth_III_-molybdate.

En función de resultados previos, se asignan los modos vibracionales de cada uno de los enlaces, que se resumen en la tabla a continuación:¹⁵⁹

Tabla 4.2.1: Asignación peaks presentes en el espectro IR.

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
950, 932	(Mo=O) _v
901, 870	(Mo-O-Mo) _{vas}
847, 835	(Mo-O-Mo) _{vs}
744, 710	(Mo-O-Mo) _δ
600-400	(Bi-O) _v

La presencia de estos peaks se puede observar claramente en la muestra analizada, en la que las bandas 950 y 932 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de estiramiento del enlace Mo-O de los tetraedros de Mo₂O₈⁴⁻. Las bandas ubicadas entre 901 a 710 cm⁻¹ se asocian a los distintos modos vibracionales del enlace Mo-O-Mo. Finalmente, la región comprendida entre 600 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹, se asignan al estiramiento y deformación del enlace Bi-O.¹⁵⁹

La presencia de todas estas bandas de interés en el espectro, confirman la síntesis de la fase Alpha, sin embargo, es necesario complementar y corroborar esta hipótesis añadiendo otras técnicas de caracterización.

4.1.3. X-ray diffraction (XRD)

La caracterización mediante XRD se llevó a cabo para distintas muestras del catalizador bajo las mismas condiciones presentadas anteriormente, y para todas ellas se obtuvieron los mismos resultados, por lo tanto, se presenta únicamente la última síntesis que representa el triplicado de las muestras. En la Figura 4.14 se presenta el espectro de referencia para el catalizador en fase alpha,¹⁶⁰ y el obtenido en la última reacción realizada.

Si bien en el estudio de referencia no reportan explícitamente los planos del catalizador, a simple vista se observa la similitud entre los peaks obtenidos, es decir, estos se presentan en los mismos valores de 2θ ($^\circ$). Otros reportes,¹⁵⁹ asignan el plano (131) a $\sim 28^\circ$, (200) y (002), y (060) a $\sim 33^\circ$ y $\sim 34^\circ$, respectivamente y (151) a $\sim 36^\circ$, aunque también es posible observar estos planos en el catalizador en fase γ , la diferencia entre ambas radica principalmente en la intensidad del peak y el pH al que fue realizada la síntesis, pero debido a que no contamos con este último catalizador, no es posible realizar la comparación.

En función de que se pueden observar los planos de interés, la síntesis fue realizada a valor de pH bajo y que, además, existe similitud entre el espectro reportado y obtenido, esta técnica confirma la presencia del catalizador en fase Alpha.

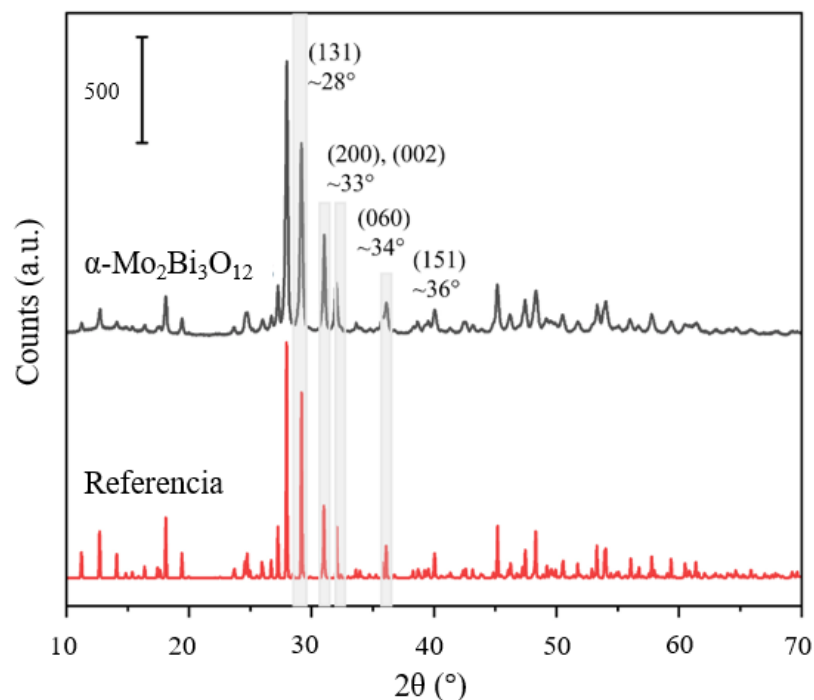


Figura 4.14: Difracción de rayos X catalizador molibdato de bismuto en fase Alpha.

4.1.4. UV- vis

Finalmente, en el espectro UV-Vis de la Figura 4.15 se presenta únicamente la muestra V3, ya que representa el comportamiento de los demás catalizadores sintetizados bajo las mismas condiciones y fue realizada en triplicado. De la imagen,

se observa que la muestra fuertes propiedades de absorción del rango UV-Vis a una longitud de onda de aproximadamente 417 nm a diferencia de los 421 nm reportados.¹⁵⁹

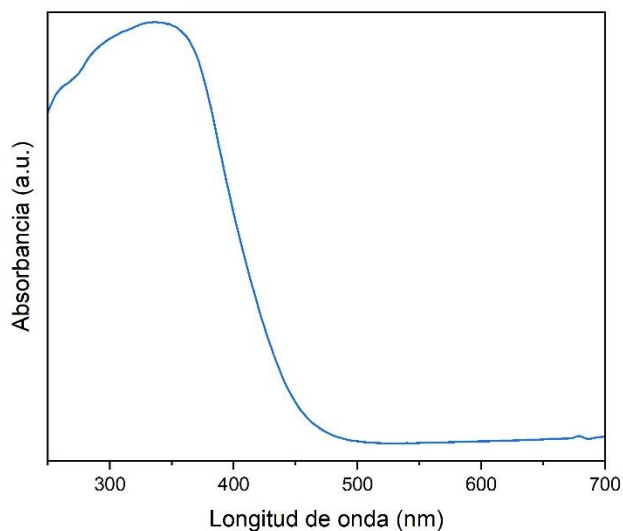


Figura 4.15: Espectro UV-Vis del catalizador en fase Alpha.

Estos resultados coinciden con lo estudiado anteriormente por Li H. et al¹⁵⁹, en la que explican que mientras menor sea el número de coordinación entre los iones oxígeno y molibdeno, más alto será el valor de la band gap de los orbitales¹⁵⁹ y, por tanto, se requerirá utilizar más energía para promover la absorción de un fotón.

La fase Alpha del catalizador en estudio, presenta un menor número de coordinación a diferencia de las otras fases, por lo que el valor de longitud de onda en que puede absorber energía es menor en comparación con las demás, lo que concuerda con lo reportado en este estudio.

Por tanto, a partir de las caracterizaciones realizadas para el α -molibdato de bismuto, se puede comprobar que a partir de la síntesis descrita es posible obtener la fase de interés que presenta una mayor selectividad para la reacción de amoníaco a acrilonitrilo.

5. CONCLUSIONES

A partir de esta investigación fue posible modificar superficies de silicio(100) con distintas terminaciones, hidrogenada, hidroxilada y clorada, para el posterior anclaje de anilina y piridina, y mediante distintas técnicas de caracterización, entender los modos y tipos de adsorción de estas moléculas.

Resultados XPS y AFM muestran la adsorción de anilina y piridina sobre el sustrato, a las condiciones reportadas en este estudio. Principalmente, el espectro de N(1s) muestra distintos ambientes para ambas moléculas. En el caso de anilina, se confirma el enlace Si—N—Si asociado a fenómenos de quimisorción debido a que el grupo NH₂ de la molécula actúa como donante de electrones, a diferencia de la piridina, en la que se observa fisisorción ya que se generan interacciones mediante puentes de hidrógeno con la superficie oxidada. Hay que recalcar que, si bien se estudió el anclaje a superficies hidrogenadas, estas son especialmente susceptibles a la oxidación en condiciones de *wet-chemistry* y no UHV, y por lo tanto también generará interacciones débiles. Esto de la mano con cambios en los valores de rugosidad obtenidos en distintas etapas del proceso que también confirman la fisisorción de moléculas sobre la superficie.

En el caso de la modificación sobre el sustrato con terminación clorada, bajo las condiciones de reacción utilizadas en este estudio, se genera la adsorción de anilina y piridina, ya que mediante ATR-FTIR y ángulo de contacto, se observan enlaces de interés, correspondientes principalmente al anillo aromático, y cambios en la hidrofobicidad, que concuerdan con lo reportado.

Mediante la variación del ángulo de incidencia del haz IR sobre la muestra fue posible determinar el ángulo, mediante un barrido, que genera una mejor señal de los distintos modos de vibración de las moléculas. Confirmando que, a valores de ángulo menores a 50° y mayor a 60° no es posible observar estos peaks. Si se desea analizar la monocapa con CPTES se debe realizar la medición a un ángulo de 50°, y en el caso de las moléculas anilina y piridina, se debe aumentar a 55°, esto debido a que mientras mayor sea el ángulo menor profundidad de penetración del haz IR sobre el cristal. Finalmente, he de añadir que esta investigación en conjunto con el estudio previo realizado en pregrado permitió entender los cambios que

genera la utilización de distintos cristales (diamante y germanio) en la visualización de las señales del espectro.

Respecto al segundo objetivo de este estudio, se logró diseñar una metodología que permitiera la síntesis del catalizador molibdato de bismuto en fase Alpha para la reacción de amoníaco a propileno. Mediante FTIR fue posible observar los modos vibracionales del catalizador, XRD mostró los distintos planos de la estructura y UV-Vis se confirma la absorción del molibdato de bismuto a valores de longitud de onda reportados. Como continuación de este trabajo, específicamente de esta sección, se recomienda evaluar el desarrollo del catalizador en ambientes reductores y oxidativos, de tal manera de estudiar su comportamiento en condiciones de operación.

Finalmente, hay que destacar de este trabajo la posibilidad de estudiar y entender un amplio rango de técnicas de caracterización en el ámbito de la ciencia de los materiales.

REFERENCIAS

- ¹ Al-Amiery, A. A., Fayad, M. A., Abdul Wahhab, H. A., Al-Azzawi, W. K., Mohammed, J. K., & Majdi, H. S. (2024). Interfacial Engineering for Advanced Functional Materials: Surfaces, Interfaces, and Applications. In Results in Engineering (Vol. 22). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102125>
- ² Nande, A., Kalyani, N. T., Tiwari, A., & Dhoble, S. J. (2023). Exploring the world of functional materials. In Functional Materials from Carbon, Inorganic, and Organic Sources (pp. 1-19). Woodhead Publishing.
- ³ Tiwari, A., Michalska-Domanska, M., & Dhoble, S. J. (2023). Nanocomposite-based functional materials: Synthesis, properties, and applications. In Functional materials from carbon, inorganic, and organic sources (pp. 317-365). Woodhead Publishing.
- ⁴ Ali, N., Bilal, M., Khan, A., Ali, F., Khan, H., Khan, H. A., & Iqbal, H. M. (2021). Fabrication strategies for functionalized nanomaterials. In Nanomaterials: Synthesis, Characterization, Hazards and Safety (pp. 55-95). Elsevier.
- ⁵ Nande, A., Raut, S., Dhoble, N. S., & Dhoble, S. J. (2023). Summary, future trends, and challenges in functional materials. Functional Materials from Carbon, Inorganic, and Organic Sources, 579-585.
- ⁶ Wang, Z. L., & Kang, Z. C. (1998). Functional and Smart Materials. In Functional and Smart Materials. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5367-0>
- ⁷ Weiss, J., Takhistov, P., & McClements, D. J. (2006). Functional materials in food nanotechnology. In Journal of Food Science (Vol. 71, Issue 9). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00195>
- ⁸ Sethy, M. (2023). Surface Engineering: Enhancing Material Performance through Advanced Surface Modification. Review Advanced Materials Science Research Adv. Mate. Sci. Res, 6(3), 71–73. [https://doi.org/10.37532/aaasmr.2023.6\(3\).71-73](https://doi.org/10.37532/aaasmr.2023.6(3).71-73)
- ⁹ Torres, R., & García, N. (2021). Matriz energética eléctrica del país Consideraciones sobre su suficiencia Autores.

- ¹⁰ 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).
- ¹¹ 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>
- ¹² 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>
- ¹³ Chile Sustentable. (2017). Matriz eléctrica y generación a carbón en Chile.
- ¹⁴ Vivanco Font, E. (2022). Zonas de sacrificio en Chile: Quintero-Puchuncaví, Coronel, Mejillones, Tocopilla y Huasco.
- ¹⁵ Ministerio del Medio Ambiente. (2023, May 26). Plan de 40 acciones para Concón, Quintero y Puchuncaví . <https://mma.gob.cl/plan-de-40-acciones-para-concon-quintero-y-puchuncavi/>
- ¹⁶ Trujillo, D. (s.f.). HUB Ambiental recibe equipamiento de última generación para monitoreo del aire en Quintero y Puchuncaví.
- ¹⁷ Okur, S., Zhang, Z., Sarheed, M., Nick, P., Lemmer, U., & Heinke, L. (2020). Towards a MOF e-Nose: A SURMOF sensor array for detection and discrimination of plant oil scents and their mixtures. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 306. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127502>
- ¹⁸ Peng, X., Wu, X., Zhang, M., & Yuan, H. (2023). Metal–organic framework coated devices for gas sensing. *ACS sensors*, 8(7), 2471-2492.
- ¹⁹ Cui, Y., Li, B., He, H., Zhou, W., Chen, B., & Qian, G. (2016). Metal–organic frameworks as platforms for functional materials. *Accounts of chemical research*, 49(3), 483-493.
- ²⁰ Gobierno de Chile. (2024, Septiembre 3). ¿Qué es el Hidrógeno Verde y cómo se produce?
- ²¹ Ministerio del Medio Ambiente. (2023). Plan nacional de adaptación al cambio climático.

- ²² Nikova, E. V., Temkov, M., & Rocha, J. M. (2023). Occurrence of meso/micro/nano plastics and plastic additives in food from food packaging. In *Advances in Food and Nutrition Research* (Vol. 103, pp. 41-99). Academic Press.
- ²³ Bignold, L. P. (2020). Prevention of tumors. In *Principles of Tumors* (pp. 209–261). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816920-9.00008-0>
- ²⁴ IGTPAN (Instituto Granado de Tecnología da Poliacrilonitrila), The SOHIO Process. (accessed 21st Mar 2025)
- ²⁵ Alarcón, D., & Cornejo, I. (2024). Síntesis Catalítica Bifuncional para la Producción Directa de Acrilonitrilo. Universidad Técnica Federico Santa María.
- ²⁶ Dabrowski, A. (2001). Adsorption from theory to practice.
- ²⁷ Norskov, J. K. (1990). Chemisorption on metal surfaces. In *Rep. Prog. Phys* (Vol. 53). <http://iopscience.iop.org/0034-4885/53/10/001>
- ²⁸ 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>
- ²⁹ Bobb-Semple, D. (2020). Understanding Inhibitor-Based Area Selective Atomic Layer Deposition for Dielectric-On-Dielectric Growth. <http://purl.stanford.edu/tz303bn7855>
- ³⁰ Viornerly, C., Chevolut, Y., Léonard, D., Aronsson, B. O., Péchy, P., Mathieu, H. J., ... & Grätzel, M. (2002). Surface modification of titanium with phosphonic acid to improve bone bonding: characterization by XPS and ToF-SIMS. *Langmuir*, 18(7), 2582-2589.
- ³¹ Schwartz, D. K. (2001). Mechanisms and kinetics of Self-Assembled Monolayer formation. www.annualreviews.org.
- ³² Pascal Goronzy, D. (2019). Intermolecular interactions and surface properties of Self-Assembled Monolayers of functional Boron clusters. University of California.
- ³³ Snyder, G. H., Matichenkov, V. V., & Datnoff, L. E. (2006). Silicon. In *Handbook of plant nutrition* (1st ed.).
- ³⁴ Buriak, J. M. (1999). Functionalization of Silicon surfaces for device applications.

- ³⁵ 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>
- ³⁶ Majhi, S. M., Ali, A., Rai, P., Greish, Y. E., Alzamy, A., Surya, S. G., Qamhieh, N., & Mahmoud, S. T. (2022). Metal-organic frameworks for advanced transducer based gas sensors: Review and perspectives. In *Nanoscale Advances* (Vol. 4, Issue 3, pp. 697–732). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1na00798j>
- ³⁷ Chen, Y., Li, J., Yue, G., & Luo, X. (2017). Novel Ag@ nitrogen-doped porous carbon composite with high electrochemical performance as anode materials for lithium-ion batteries. *Nano-micro letters*, 9, 1-11.
- ³⁸ Xamena, F. L., Casanova, O., Tailleux, R. G., Garcia, H., & Corma, A. (2008). Metal organic frameworks (MOFs) as catalysts: A combination of Cu²⁺ and Co²⁺ MOFs as an efficient catalyst for tetralin oxidation. *Journal of Catalysis*, 255(2), 220-227.
- ³⁹ L. Meng, Q. Cheng, C. Kim, W. Y. Gao, L. Wojtas, Y. S. Chen, M. J. Zaworotko, X. P. Zhang and S. Ma, *Angew. Chem.*, 2012, 124(40), 10229–10232.
- ⁴⁰ Alezi, D., Belmabkhout, Y., Suyetin, M., Bhatt, P. M., Weseliński, Ł. J., Solovyeva, V., ... & Eddaoudi, M. (2015). MOF crystal chemistry paving the way to gas storage needs: aluminum-based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ storage. *Journal of the American Chemical Society*, 137(41), 13308-13318.
- ⁴¹ Rodenas, T., Luz, I., Prieto, G., Seoane, B., Miro, H., Corma, A., ... & Gascon, J. (2015). Metal–organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nature materials*, 14(1), 48-55.
- ⁴² Dong, C., & Xu, L. (2017). Cobalt-and cadmium-based metal–organic frameworks as high-performance anodes for sodium ion batteries and lithium ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 9(8), 7160-7168.

- ⁴³ Zhang, X., Chen, A., Zhong, M., Zhang, Z., Zhang, X., Zhou, Z., & Bu, X. H. (2019). Metal–organic frameworks (MOFs) and MOF-derived materials for energy storage and conversion. *Electrochemical Energy Reviews*, 2, 29-104.
- ⁴⁴ Qiu, T., Liang, Z., Guo, W., Tabassum, H., Gao, S., & Zou, R. (2020). Metal–organic framework-based materials for energy conversion and storage. *ACS Energy Letters*, 5(2), 520-532.
- ⁴⁵ Hu, Z., Deibert, B. J., & Li, J. (2014). Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5815-5840.
- ⁴⁶ Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P., & Hupp, J. T. (2012). Metal–organic framework materials as chemical sensors. *Chemical reviews*, 112(2), 1105-1125.
- ⁴⁷ Ma, M., Bi, Y., Tong, Z., Liu, Y., Lyu, P., Wang, R., ... & Chen, Y. (2021). Recent progress of MOF-derived porous carbon materials for microwave absorption. *RSC advances*, 11(27), 16572-16591.
- ⁴⁸ S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43,2334
- ⁴⁹ O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 10401.
- ⁵⁰ A. Betard, R. A. Fischer, *Chem. Rev.* 2012, 112, 1055.
- ⁵¹ J. Liu, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 5730.
- ⁵² Van Nguyen, M., Kim, T. U., Nguyen, L. H. T., Mirzaei, A., Pham, A. T. T., Tran, T. Q., ... & Doan, T. L. H. (2025). Efficient low-temperature detection of CO gas by various metalated porphyrinic-Al-based MOF (Cu and Co) materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 424, 136915.
- ⁵³ 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.

- ⁵⁴ Arul, C., Moulae, K., Donato, N., Iannazzo, D., Lavanya, N., Neri, G., & Sekar, C. (2021). Temperature modulated Cu-MOF based gas sensor with dual selectivity to acetone and NO₂ at low operating temperatures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 329, 129053.
- ⁵⁵ Ali, A., Alzamly, A., Greish, Y. E., Bakiro, M., Nguyen, H. L., & Mahmoud, S. T. (2021). A highly sensitive and flexible metal–organic framework polymer-based H₂S gas sensor. *ACS omega*, 6(27), 17690-17697.
- ⁵⁶ Wang, X., Xu, X., Zhou, T., & Zhang, T. (2024). Nanoscale MOF-74-based QCM gas sensor for CO₂ detection at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 413, 135874.
- ⁵⁷ Singh, N., & Thakur, A. (2021). Applications of copper based metal organic frameworks. *Materials Today: Proceedings*, 50, 1906–1911. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.264>
- ⁵⁸ Yu, Y., Ma, J. P., Zhao, C. W., Yang, J., Zhang, X. M., Liu, Q. K., & Dong, Y. B. (2015). Copper (I) metal–organic framework: visual sensor for detecting small polar aliphatic volatile organic compounds. *Inorganic Chemistry*, 54(24), 11590-11592.
- ⁵⁹ Moradi, E., Rahimi, R., & Safarifard, V. (2020). Ultrasound-assisted preparation nanostructures of Cu₂ (BDC) 2 (BPY)-MOF: highly selective and sensitive luminescent sensing of THF small molecules and Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. *Journal of Solid State Chemistry*, 288, 121397.
- ⁶⁰ Han, G. L., Zhou, K., Lai, A. N., Zhang, Q. G., Zhu, A. M., & Liu, Q. L. (2014). [Cu₂ (bdc) 2 (bpy)] n/SPES-C mixed matrix membranes for separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures. *Journal of Membrane Science*, 454, 36-43.
- ⁶¹ Sánchez, A., Urcuyo, R., González-Flores, D., Montalberth-Smith, R., León-Rojas, C., Pineda, L. W., & Montero, M. L. (2012). Electroactive copper (II) bimetallic self-assembled multilayers on Si (100). *Surface science*, 606(3-4), 527-535.
- ⁶² Margelefsky, E.; Zeidan, R.; Davis, M. Cooperative catalysis by silica-supported organic functional groups. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 1118–1126.

- ⁶³ Bent, S. F.; Teplyakov, A. V. Semiconductor surface functionalization for advances in electronics, energy conversion, and dynamic systems. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2013, 31, 050810-1-12.
- ⁶⁴ Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. A. 24.5% Efficiency Silicon PERT Cells on MCZ Substrates and 24.7% Efficiency PERL Cells on FZ Substrates. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 1999, 7, 471-474
- ⁶⁵ Gao, F., & Teplyakov, A. V. (2014). Reaction of hydrazine with a chlorine-terminated Si (111) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(48), 27998-28006.
- ⁶⁶ Bitzer, T.; Alkunshalie, T.; Richardson, N. V. An HREELS investigation of the adsorption of benzoic acid and aniline on Si(100) 2×1 . *Surf. Sci.* 1996, 368, 202-207.
- ⁶⁷ Bergerson, W. F.; Mulder, J. A.; Hsung, R. P.; Zhu, X. Y. Assembly of Organic Molecules on Silicon Surfaces via the Si-N Linkage. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 454-455.
- ⁶⁸ Bocharov, S.; Teplyakov, A. V. Adsorption, ordering, and chemistry of nitrobenzene on Si(100)- 2×1 . *Surf. Sci.* 2004, 573, 403-412.
- ⁶⁹ Mendez De Leo, L. P.; Teplyakov, A. V. Nitro group as a means of attaching organic molecules to silicon: Nitrobenzene on Si(100)- 2×1 . *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 6899-6905.
- ⁷⁰ Perrine, K. A.; Leftwich, T. R.; Weiland, C.; Madachik, M. R.; Opila, R. L.; Teplyakov, A. V. Reactions of aromatic bifunctional molecules on silicon surfaces: nitrosobenzene and nitrobenzene. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 6643-6653.
- ⁷¹ Tian, F.; Cui, Y.; Teplyakov, A. V. Nitroxidation of H terminated Si(111) Surfaces with Nitrobenzene and Nitrosobenzene. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 502-512.
- ⁷² Peng, G.; Seo, S.; Ruther, R. E.; Hamers, R. J.; Mavrikakis, M.; Evans, P. G. Molecular-Scale Structure of a Nitrobenzene Monolayer on Si(001). *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 3011-3017.
- ⁷³ Widjaja, Y.; Musgrave, C. B. A density functional theory study of the nonlocal effects of NH₃ adsorption and dissociation on Si(100)-(2×1). *Surf. Sci.* 2000, 469, 9-20.

- ⁷⁴ Widjaja, Y.; Mysinger, M. M.; Musgrave, C. B. Ab Initio Study of Adsorption and Decomposition of NH₃ on Si(100)-(2 × 1). *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 2527–2533.
- ⁷⁵ Bocharov, S.; Dmytrenko, O.; Mendez De Leo, L. P.; Teplyakov, A. V. Azide reactions for controlling clean silicon surface chemistry: Benzylazide on Si(100)-2 × 1. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 9300–9301.
- ⁷⁶ Tian, F.; Taber, D. F.; Teplyakov, A. V. NH-Termination of the Si(111) Surface by Wet Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 20769–20777.
- ⁷⁷ Correa, M., Barría, A.-C., Maluenda, Q.-B., Design, P., & Escobar, P. (2020). National green hydrogen strategy: Chile, a clean energy provider for a carbon neutral planet.
- ⁷⁸ Boettcher, S. W. (2024). Introduction to Green Hydrogen. *Chemical Reviews*, 124(23), 13095-13098.
- ⁷⁹ Saxe, M.; Alvfors, P. Advantages of integration with industry for electrolytic hydrogen production. *Energy* 2007, 32, 42–50
- ⁸⁰ Savateev, A.; Antonietti, M. Ionic Carbon Nitrides in Solar Hydrogen Production and Organic Synthesis: Exciting Chemistry and Economic Advantages. *ChemCatChem* 2019, 11, 6166.
- ⁸¹ Fernández-Arias, P., Antón-Sancho, Á., Lampropoulos, G., & Vergara, D. (2024). On green hydrogen generation technologies: A bibliometric review. *Applied Sciences*, 14(6), 2524.
- ⁸² Kumar, S.S.; Lim, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Rep.* 2022, 8, 13793– 13813
- ⁸³ Müller, M., Pfeifer, M., Holtz, D., & Müller, K. (2024). Comparison of green ammonia and green hydrogen pathways in terms of energy efficiency. *Fuel*, 357, 129843.
- ⁸⁴ Appl, M. (1997). *The Haber-Bosch Heritage: The Ammonia Production Technology.*
- ⁸⁵ Reinao, C. (2024). Revisión del estado del arte: Síntesis de amoníaco y dimetil-éter.

- ⁸⁶ El-Emam, R. S., Zamfirescu, C., and Gabriel, K. S. (2023). Hydrogen production pathways for generation-iv reactors. In *Handbook of Generation IV Nuclear Reactors*, pages 665–680. Elsevier.
- ⁸⁷ Kirk-Othmer (2007). *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, 2 Volume Set. John Wiley & Sons.
- ⁸⁸ Maxwell, G. (2004). *Synthetic nitrogen products: a practical guide to the products and processes*. Springer Science & Business Media.
- ⁸⁹ Humphreys, J., Lan, R., & Tao, S. (2021). Development and recent progress on ammonia synthesis catalysts for Haber–Bosch process. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2(1), 2000043.
- ⁹⁰ H. Liu, *Ammonia Synthesis Catalysts Innovation and Practice*, Vol. 1, World Scientific Publishing Co/Chemical Industry Press, Singapore/Beijing 2013, p. 871.
- ⁹¹ P. Stoltze, J. K. Norskov, *J. Catal.* 1988, 110, 1
- ⁹² H. D. Vandervell, K. C. Waugh, *Chem. Phys. Lett.* 1990, 171, 462.
- ⁹³ Shipman, M. A., & Symes, M. D. (2017). Recent progress towards the electrosynthesis of ammonia from sustainable resources. *Catalysis Today*, 286, 57-68.
- ⁹⁴ INEOS. (n.d.). *Acrylonitrile Safe Storage and Handling Guide*.
- ⁹⁵ N. Homs, P. R. De La Piscina, J. L. Fierro, J. E. Sueiras, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1984, 518, 227
- ⁹⁶ Grasselli, R. K. (2014). Site isolation and phase cooperation: Two important concepts in selective oxidation catalysis: A retrospective. *Catalysis Today*, 238, 10-27.
- ⁹⁷ Schönbeck, R., König, H., Krzemicki, K., & Kahofer, L. (1966). Acrylonitrile from propylene, ammonia, and atmospheric oxygen. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 5(7), 642-646.
- ⁹⁸ Idol, J.D. (1959). Process for the manufacture of acrylonitrile. US patent 2904580. filed September 20, 1957, and granted September 15, 1959.

- ⁹⁹ Deepa, H. A., Anusha, R., & Asha, P. (2016). Evaluation on Production and Economics of Acrylonitrile by Sohio Process. www.ijert.org
- ¹⁰⁰ G. W.; Adams, M.; Shell Development Co.: U. S. Patent 2, 1948; Vol. 451, pp 485
- ¹⁰¹ Idol, J. D.; Standard Oil, Co., Ohio (SOHIO): U. S. Patent 2, 1959; Vol. 904, pp 580
- ¹⁰² Brazdil, J. F. (2015). Scheelite: a versatile structural template for selective alkene oxidation catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 5(7), 3452-3458.
- ¹⁰³ S.K. Haghighi, A.N. Kharat, *Inorg. Chem. Commun.* 125, 108413 (2021)
- ¹⁰⁴ M. Stehle, A. Gaur, S. Weber, T.L. Sheppard, M. Thomann, A. Fischer, J.D. Grunwaldt, *J. Catal.* 408, 339 (2022)
- ¹⁰⁵ Le, M. T. (2018). Bismuth molybdate-based catalysts for selective oxidation of hydrocarbons. *bismuth-advanced applications and defects characterization*.
- ¹⁰⁶ Li, C., Wang, T., & Gong, J. (2020). Alternative strategies toward sustainable ammonia synthesis. *Transactions of Tianjin University*, 26(2), 67-91.
- ¹⁰⁷ Callahan, J L.; Grasselli, R. K.; Milberger, E. C.; Strecker, H. A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1970, 9, 134–142.
- ¹⁰⁸ Ebnesajjad, S. (s.f.). *Surface and material characterization techniques*.
- ¹⁰⁹ Miyoshi, K. (2002). *Surface characterization techniques: An overview*. www.sti.nasa.gov
- ¹¹⁰ Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. ', Bomben, K. D., & Chastain, J. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*.
- ¹¹¹ Kloprogge, J. T., & Wood, B. J. (2020). *Introduction: handbook of Mineral Spectroscopy. Volumen 1: X-ray Photoelectron Spectra*.
- ¹¹² Kloprogge, J. T., & Wood, B. J. (2020). *Handbook of Mineral Spectroscopy: Volume 1: X-ray Photoelectron Spectra*. Elsevier.
- ¹¹³ Stevie, F. A., & Donley, C. L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(6). <https://doi.org/10.1116/6.0000412>

- ¹¹⁴ Krishna, D. N. G., & Philip, J. (2022). Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. In *Applied Surface Science Advances* (Vol. 12). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>
- ¹¹⁵ Briggs, D., & Seah, M. P. (1983). *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*.
- ¹¹⁶ Watts, J. F. (2003). An introduction to surface analysis by XPS and AES. Chapter, 5, 149-156.
- ¹¹⁷ Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Photosynthesis Research* (Vol. 101, Issues 2–3, pp. 157–170). <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>
- ¹¹⁸ Vij Editor, D. R. (s.f.). *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*.
- ¹¹⁹ 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>
- ¹²⁰ Luis, J., & Martínez, S. (s.f.). Posgrado en Ingeniería del agua y del terreno. Curso: Instrumentación y métodos de análisis químico. Tema: Espectroscopía infrarroja.
- ¹²¹ Thermo Scientific. (2004). FT-IR vs. Dispersive Infrared. www.thermo.com
- ¹²² Bruker. (n.d.). *Guide to Infrared Spectroscopy*.
- ¹²³ Specac. (n.d.). The Basics of ATR-FTIR spectroscopy. Retrieved June 15, 2025, from <https://specac.com/theory-articles/introduction-to-atr-ftir-spectroscopy-part-1-the-basics/>
- ¹²⁴ Stuart, Barbara. (2004). *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications*. J. Wiley.
- ¹²⁵ Rogalski, L. (2019). VeeMAX TM III Variable Angle Specular Reflectance Accessory Installation and User Guide. www.piketech.com
- ¹²⁶ Wilson, R. A., & Bullen, H. A. (n.d.). *Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM) Basic Theory Atomic Force Microscopy (AFM)*.

- ¹²⁷ Biolin Scientific. (2021). Contact angle - What is it and how do you measure it?
- ¹²⁸ 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>
- ¹²⁹ 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>
- ¹³⁰ 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>
- ¹³¹ Zisman, W. A. (1964). Contact angle, wettability, and adhesion (F. M. Fowkes, Ed.).
- ¹³² Forch, R., Schonherr, H., & A. Jenkins, A. T. (2009). Surface design: applications in bioscience and nanotechnology.
- ¹³³ Ameh, E. S. (2019). A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications. *The international journal of advanced manufacturing technology*, 105(7), 3289-3302.
- ¹³⁴ Fultz B, Howe J (2013) *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer, Berlin, p 2.
- ¹³⁵ Razeghi M (2002) *Fundamentals of solid state engineering*. Kluwer Academic, New York, pp 5–6
- ¹³⁶ Shackelford JF (2005) *Introduction to materials science for engineers*, 6th edn. Pearson Education International, London UK, p 6
- ¹³⁷ Zhang Y, Colella R, Kycia S, Goldman AI (2002) Absolute structure-factor measurement of al-pd -mn of quasicrystal. *Acta Cryst A* 58:385–390
- ¹³⁸ Sivia DS (2011) *Elementary scattering theory for x-ray and neutron users*. Oxford University Press, pp 7–New York, 10

- ¹³⁹ Patel, S., Raulji, A., Patel, D., Panchal, D., Dalwadi, M., & Upadhyay, U. (2022). A review on UV visible spectroscopy. *Int. J. Pharm. Res. Appl*, 7(10), 1144-1151.
- ¹⁴⁰ Aleixandre-Tudo JL, Du Toit W. The role of UV-visible spectroscopy for phenolic compounds quantification in winemaking. *Frontiers and new trends in the science of fermented food and beverages*. 2018;200–4.
- ¹⁴¹ Mandru, A., Mane, J., & Mandapati, R. (2023). A Review on UV-visible spectroscopy. *Journal of Pharma Insights and Research*, 1(2), 091-096.
- ¹⁴² Khung, Y. L., Rusli, S., & Hsiao, Y. S. (2022). Thermal grafting of aniline derivatives to silicon (1 1 1) hydride surfaces. *Applied Surface Science*, 580, 152257.
- ¹⁴³ Cui, Y., Tian, F., Gao, F., & Teplyakov, A. V. (2014). Building Organic Monolayers Based on Fluorinated Amines on the Si (111) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(46), 26721-26728.
- ¹⁴⁴ Cai, Y. H., Shao, Y. X., Dong, D., Tang, H. H., Wang, S., & Xu, G. Q. (2009). Selective Dissociation of 4-Chloroaniline on the Si (111)-7× 7 Surface through N– H Bond Breakage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(10), 4155-4160.
- ¹⁴⁵ Tung, J., Ching, J. Y., Ng, Y. M., Tew, L. S. & Khung, Y. L. Grafting of Ring-Opened Cyclopropylamine Thin Films on Silicon (100) Hydride via UV Photoionization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 31083–31094 (2017).
- ¹⁴⁶ Chastain, J., & King Jr, R. C. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 40(221), 25.
- ¹⁴⁷ Nuamkin, A. V.; Kraut-Vass, A.; Gaarenstroom, S. W.; Powell, C. J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database; NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, 2012, <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- ¹⁴⁸ Bustamante, C. (2025). Adsorción de diferentes organosilanos en superficies de silicio para el crecimiento controlado de SURMOF. Universidad Técnica Federico Santa María.

- ¹⁴⁹ Lin, X., Liao, G., Tang, Z., & Shi, T. (2009). UV surface exposure for low temperature hydrophilic silicon direct bonding. *Microsystem technologies*, 15, 317-321.
- ¹⁵⁰ Das, A. (n.d.). Chapter-20: Infrared spectroscopy (Identifying Compounds or ligands).
- ¹⁵¹ Ibrahim, I. M., Yunus, S., & Hashim, M. A. (2013). Relative performance of isopropylamine, pyrrole and pyridine as corrosion inhibitors for carbon steels in saline water at mildly elevated temperatures. *Int. J. Sci. Eng. Res*, 4(2), 1-12.
- ¹⁵² Lapin, N. A., & Chabal, Y. J. (2009). Infrared characterization of biotinylated silicon oxide surfaces, surface stability, and specific attachment of streptavidin. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(25), 8776-8783.
- ¹⁵³ Cai, Y. H., Shao, Y. X., Dong, D., Tang, H. H., Wang, S., & Xu, G. Q. (2009). Selective Dissociation of 4-Chloroaniline on the Si (111)-7× 7 Surface through N- H Bond Breakage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(10), 4155-4160.
- ¹⁵⁴ 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.
- ¹⁵⁵ Al-Ani, A., Pingle, H., Reynolds, N., Wang, P. Y., & Kingshott, P. (2017). Tuning the density of poly (ethylene glycol) chains to control mammalian cell and bacterial attachment. *Polymers*, 9(8), 343.
- ¹⁵⁶ Oggianu, M., Figus, C., Ashoka-Sahadevan, S., Monni, N., Marongiu, D., Saba, M., ... & Quochi, F. (2021). Silicon-based fluorescent platforms for copper (ii) detection in water. *RSC advances*, 11(26), 15557-15564.
- ¹⁵⁷ 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>
- ¹⁵⁸ Sánchez, M. A., Paniagua, S. A., Borge, I., Viales, C., & Montero, M. L. (2014). Lewis basicity, adhesion thermodynamic work and coordinating ability on aminated silicon surfaces. *Applied surface science*, 317, 1060-1067.

- ¹⁵⁹ Li, H., Li, K., & Wang, H. (2009). Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of bismuth molybdate materials. *Materials Chemistry and Physics*, 116(1), 134-142.
- ¹⁶⁰ Theobald, F., Laarif, A., & Hewat, A. W. (1985). Redetermination of the crystal structure of $a\text{.Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ by neutron diffraction and the catalytic oxidation of propene. In *Mat. Res. Bull* (Vol. 20).