

**EXPLORACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS JANUS CON
DIFERENTES PARÁMETROS DE FUNCIONALIZACIÓN PROBADAS COMO
AGENTE ESTABILIZADOR EN UN SISTEMA DE EMULSIÓN**

**SILVANA DANIELA BERMÚDEZ MARTÍNEZ
PAULA ALEJANDRA GONZÁLEZ MENESES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

**EXPLORACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS JANUS CON
DIFERENTES PARÁMETROS DE FUNCIONALIZACIÓN PRBADAS COMO
AGENTE ESTABILIZADOR EN UN SISTEMA DE EMULSIÓN**

**SILVANA DANIELA BERMÚDEZ MARTÍNEZ
PAULA ALEJANDRA GONZÁLEZ MENESES**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

**Víctor Gabriel Baldovino Medrano
Doctor en Ingeniería Química**

Co-director

**Edward Julián Arenas Calderón
Doctor en Ingeniería de Procesos y Productos**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

DEDICATORIA

*Al alma de mi padre **Carlos Bermúdez** por demostrarme que los obstáculos y dificultades no son iguales desde todas las perspectivas, que para aprender se necesita motivación, actitud y disciplina; por enseñarme a ayudar sin esperar algo a cambio. A vivir a pesar de todo. Él, un alma noble y humilde que después de todo me dejó un gran tesoro mi familia.*

*A mi Madre **Diana Martínez** por ser la promotora de mis sueños; la base para edificar mi vida profesional; quien me enseñó a persistir y no desistir; me enseñó que con esfuerzo y sacrificio se puede triunfar. A mi hermana **Karen Bermúdez** quien me apoyó en cada decisión, quien más que una hermana es una amiga. A ella, con la que comparto recuerdos, experiencias y enseñanzas. A mi abuela, prima, tía y tíos quienes me acompañaron en este proyecto.*

A mis amigos Paula González, Ginna Vanegas, Ana González, Eliana Quiroga y Helmuth Martínez; quienes compartieron momentos de estrés y de alegría, quienes me brindaron su apoyo y conocimiento a lo largo de estos años.

Silvana Daniela Bermúdez Martínez.

“El valor de un acto reside más en el esfuerzo por llevarlo a cabo que en el resultado”.
Albert Einstein

DEDICATORIA

A dios, por darme una segunda oportunidad de vivir y permitirme cumplir mis metas en compañía de mis seres queridos.

A mis padres, por haberme apoyado en todo momento y nunca dejarme rendir ante las adversidades, por su dedicación, perseverancia, esfuerzo, consejos y sobre todo por su amor y siempre creer en mí.

A toda mi familia, especialmente a mi hermana, por su apoyo incondicional, sus consejos, y por estar conmigo en los momentos difíciles, y a mis tías, a quienes quiero mucho.

A mis amigos, por brindarme su valiosa amistad, por compartir buenos, malos e inolvidables momentos, y por todo su apoyo.

Paula Alejandra González Meneses

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Víctor Gabriel Baldovino y el Doctor Edward Julián Arenas, por brindarnos la oportunidad de hacer parte del grupo de investigación en Catálisis, por todas sus enseñanzas, apoyo, colaboración y orientación a lo largo del desarrollo del trabajo de investigación.

A todos los integrantes del grupo de Investigación en Catálisis por su colaboración, orientación y compartir con nosotras sus conocimientos en especial a Belkys Polo, quien de la manera más amable resolvió muchas de nuestras dudas.

A los laboratorios de Espectroscopia atómica y molecular, de Polímeros y de Investigación en Físicoquímica Teórica y Experimental de la Universidad Industrial de Santander por su colaboración.

A todos muchas gracias

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. PARTE EXPERIMENTAL	20
1.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	20
1.1.1 Síntesis de nanopartículas de sílice.....	20
1.1.2 Síntesis de nanopartículas tipo Janus	21
1.1.3 Ensayos de emulsificación con nanopartículas tipo Janus.	23
1.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	24
1.2.1 Medición de distribuciones de tamaños de partícula.	24
1.2.2 Caracterización de las nanopartículas tipo Janus.....	25
1.2.3 Medición de tamaños de gota.....	26
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.....	27
2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS JANUS	29
2.2.1 Comparación de los grupos funcionales presentes en las nanopartículas de sílice y nanopartículas funcionalizadas.....	30
2.2.2 Estabilidad térmica de las nanopartículas funcionalizadas.....	31
2.2.3 Análisis termogravimétrico de las nanopartículas funcionalizadas.	32
2.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE EMULSIONES ESTABILIZADAS POR NANOPARTÍCULAS TIPO JANUS.....	34
2.3.1 Naturaleza de la emulsión.....	34
2.3.2 Capacidad de estabilización de las nanopartículas.	34
2.3.3 Efecto del pH.	35
2.3.4 Tamaño de gota.....	36
3. CONCLUSIONES	38
4. RECOMENDACIONES	39
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
BIBLIOGRAFÍA	43
ANEXOS	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación de nanopartículas Janus.....	16
Figura 2. Esquema general de la funcionalización de nanopartículas por el método de emulsión Pickering.	17
Figura 3. Efecto de la relación [H ₂ O]/[TEOS] en el diámetro de partícula.	28
Figura 4. Efecto de la concentración de amoniaco en el diámetro de partícula. ..	29
Figura 5. ATR-FITR de las nanopartículas funcionalizadas, nanopartículas de sílice y APTES.	30
Figura 6. ATR-FITR de las nanopartículas funcionalizadas SiF1-75 evaluadas a diferentes temperaturas.	32
Figura 7. TGA de las nanopartículas funcionalizadas. Línea continua (pérdida de peso), Línea punteada (primera derivada).	33
Figura 8. Diámetros promedio de gota en función de la fracción de heptano a diferentes pHs (medidos por DLS).	35
Figura 9. Distribuciones del tamaño de gota medidas por DLS para emulsiones de n-heptano con concentraciones entre 10 y 75% p/p y estabilizadas con la muestra SiF1-75.	36
Figura 10. Resultados de microscopía óptica para emulsiones heptano/agua de diferentes composiciones y estabilizadas por SiF1-75. a) 10%, b) 25%, c) 50%, d) 75%, e) 90%.	37

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones utilizadas en las síntesis de nanopartículas sílice.....	21
Tabla 2. Nomenclatura y combinaciones de las variables estudiadas durante la síntesis de nanopartículas de sílice tipo Janus. El diseño experimental está basado en un cuadro grecolatino.....	23
Tabla 3. Diámetros promedio de partícula para nanopartículas de sílice sintetizadas y medidos por DLS y MEB.	27

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Protocolo de las etapas	46
ANEXO B. Distribución y tamaños de partícula obtenidos mediante imágenes de MEB.	48
ANEXO C. Regiones de absorbanza de los grupos funcionales.....	56
ANEXO D. Espectroscopia infrarroja	57
ANEXO E. Resultados TGA.....	58

RESUMEN

TÍTULO: EXPLORACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS JANUS CON DIFERENTES PARÁMETROS DE FUNCIONALIZACIÓN PROBADAS COMO AGENTE ESTABILIZADOR EN UN SISTEMA DE EMULSIÓN*.

AUTORES: SILVANA DANIELA BERMÚDEZ MARTÍNEZ, PAULA ALEJANDRA GONZÁLEZ MENESES**.

PALABRAS CLAVE: Nanopartículas Janus, Sílice, Emulsiones *Pickering*, Emulsiones Aceite en Agua.

DESCRIPCIÓN: Las emulsiones son sistemas costituidos por dos o mas fases liquidas inmiscibles, una de las cuales se dipersa en otra en forma de gotas estabilizadas por un tercer compuesto que se posiciona en la interfase (tensoactivo). Estudios recientes demuestran la efectividad de las nanopartículas Janus como sustituyentes de tensoactivos tradicionales. Por esto, en el presente trabajo de investigación se evaluó el comportamiento de estabilización de nanopartículas de sílice funcionalizadas (Janus) en un sistema de emulsión heptano-agua. Partiendo de la síntesis de nanopartículas de sílice por el método sol-gel, variando la concentración de amoniaco y la relación molar $[H_2O]/[TEOS]$. Para la funcionalización de las nanopartículas de sílice se empleó el método de emulsión *Pickering* y se hizo un barrido de las variables influyentes (concentración de sílice $[SiO_2]$, carga de funcionalizador $[APTES]$, relación $[cera]/[H_2O]$ y la concentración del cotensoactivo).

Los resultados obtenidos muestran que la concentración de amoniaco y la relación $[H_2O]/[TEOS]$ afectan de manera directamente proporcional la distribución de tamaño de partícula de la sílice. También se obtuvieron nanopartículas Janus con diferentes grados de funcionalización, encontrando que las nanopartículas sintetizadas con 1% APTES, una relación de $[cera]/[H_2O]$ de 75, concentración de nanopartículas de sílice de 2,5% y 0.00090 de CTAB presentan un mayor grado de funcionalización. En el estudio de estabilidad se encontró que las emulsiones heptano-agua a: altas concentraciones de fase dispersa, bajo pH y estabilizadas con nanopartículas de alto grado de funcionalización presentan mayor estabilidad.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PhD. Codirector: Edward Julián Arenas Calderón, Ingeniero Químico, PhD.

ABSTRACT

TITLE: AN EXPLORATION IN THE PRODUCTION OF JANUS NANOPARTICLES VARYING SYNTHESIS PARAMETERS AND FOR THEIR USE AS A STABILIZING AGENT OF AN EMULSION SYSTEM*

AUTHORS: SILVANA DANIELA BERMÚDEZ MARTÍNEZ, PAULA ALEJANDRA GONZÁLEZ MENESES**

KEYWORDS: Janus nanoparticles, Silica, *Pickering* emulsions, Oil in water emulsions.

DESCRIPTION: Emulsions are systems composed of two or more liquid immiscible phases, one of which is dispersed in another form of drops stabilized by a third compound that is positioned at the interface (surfactant). Studies recent demonstrate the effectiveness of Janus nanoparticles as substituent of traditional surfactants. For that reason in this work, we studied the ability of these particles in heptane/water emulsion stabilization. Starting for silica nanoparticles synthesis by the sol-gel method, varying the concentration of ammonia and molar ratio $[H_2O]/[TEOS]$. Silica nanoparticles were functionalized by Pickering emulsion method and we made a sweep of the influential variables (Silica concentration $[SiO_2]$, load [APTES], ratio $[wax]/[H_2O]$ and cosurfactant concentration).

The results show that the concentration of ammonia and the ratio $[H_2O]/[TEOS]$ directly affect the distribution of particle size of the silica. Nanoparticles selected for the functionalization were of approximately 50 nm. Also we obtained Janus nanoparticles with different degrees of functionalization, finding that the nanoparticles synthesized with 1% APTES, ratio of $[wax]/[H_2O]$ 75, silica nanoparticles concentration of 2.5% and 0.0009 of CTAB have a greater degree of functionalization. The stability study found that emulsions heptano-agua with: high concentrations of disperse phase, low pH and stabilized with Janus nanoparticles with high degree of functionalization show greater stability.

* Bachelor Research Work

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PhD, Prof. Codirector: Edward Julián Arenas Calderón, Ingeniero Químico, PhD.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las industrias farmacéutica, química y agrícola, implementan procesos y productos en donde se formulan emulsiones como medio para aplicar un principio activo de forma homogénea y controlada (recubrimiento), para reducir viscosidad o para aumentar el área de contacto, en campos como las pinturas, las tintas, los cosméticos, los medicamentos e incluso el alimentario [1].

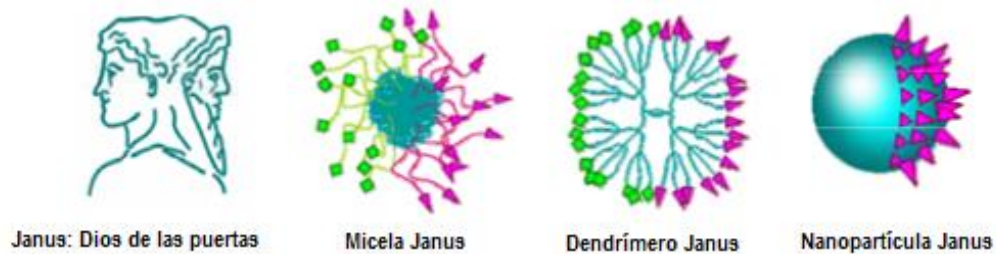
Una emulsión es un sistema heterogéneo que consiste en un conjunto de gotas de un líquido disperso en otro; los cuales reciben el nombre de fase dispersa y continua, respectivamente. Una de las fases es generalmente acuosa y la otra es de naturaleza orgánica [2].

Existen diversos factores que originan inestabilidad en una emulsión. Estos pueden ser reversibles; como el cremado y la sedimentación, o irreversibles; como la coalescencia o la inversión de fases. Las gotas que conforman una emulsión están estabilizadas (estado pseudoestacionario) por un tercer compuesto que se posiciona en la interfase [3,4]. Este compuesto recibe el nombre de tensoactivo o surfactante; i.e. que tiene actividad en la superficie, y es una molécula o mezcla de moléculas anfifílicas. Es decir, presenta afinidad tanto por el agua como por el aceite debido a que están compuestos por una parte hidrofílica y una hidrofóbica enlazadas químicamente [5,6].

Desde los estudios pioneros de Ramsden y Pickering [7], se ha mostrado que partículas en estado coloidal pueden posicionarse en una interfase para estabilizar una emulsión; incluso por encima de la estabilidad observada con sistemas estabilizados con tensoactivos moleculares tradicionales [7-12].

Pierre Gilles de Gennes [12] fue el primero en utilizar el término Janus para describir partículas que presentan dos hemisferios, como se representa en la figura 1, haciendo referencia a nanopartículas de tamaño desde la escala nano hasta la macrométrica con superficie no homogénea desde un punto de vista químico. Este término fue propuesto en referencia al dios Janus quien en la antigua civilización romana era el dios de las puertas; generalmente representadas por dos caras mirando en dirección opuesta [12].

Figura 1. Representación de nanopartículas Janus.



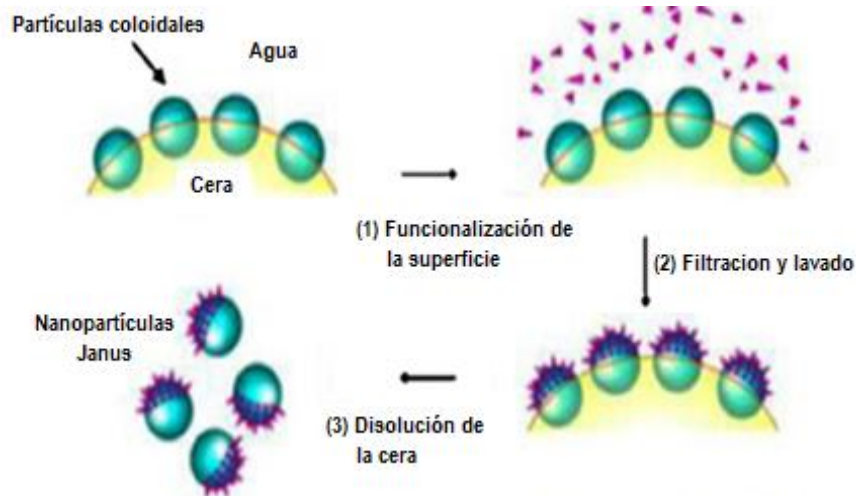
Fuente: Perro, A. [12]

La importancia de este tipo de partículas radica en que presentan modificaciones en la superficie que las hacen anfifílicas. Por tanto, se potencia su poder tensoactivo. La obtención de nanopartículas Janus no está exclusivamente sujeto a crear un carácter anfifílico. Puesto que la modificación de la superficie de los sólidos puede realizarse mediante la inclusión de materiales de diferente naturaleza como: cerámicos, metales, óxidos, sales, etc [13]; lo que les podría otorgar, por ejemplo, propiedades magnéticas y catalíticas.

La investigación sobre este tipo de partículas ha aumentado exponencialmente, centrándose en nuevos métodos de síntesis de las mismas [6] [13]. Un método que se destaca y que es empleado en este trabajo es el llamado *método por emulsión Pickering*. [12] Este método contempla la realización de una emulsión de cera en agua estabilizada por las nanopartículas a funcionalizar, las cuales son parcialmente hidrofobizadas con un co-tensoactivo. De esta forma, sólo una cara

del sólido queda expuesta al agente de funcionalización ya que la otra se encuentra inmersa dentro de la cera sólida que la protege, como se ilustra en la figura 2.

Figura 2. Esquema general de la funcionalización de nanopartículas por el método de emulsión Pickering.



Fuente: Binks, B y Lumsdon, S. [12]

La naturaleza de los sistemas de emulsiones estabilizados por nanopartículas de sílice funcionalizadas está relacionada con la capacidad de la nanopartícula para posicionarse en la interfase. Dicha capacidad depende del grado de funcionalización. Es decir, una nanopartícula totalmente funcionalizada se sumerge de forma diferente a una parcialmente funcionalizada. El grado de funcionalización obtenido por el método de emulsión *Pickering* depende de varios factores, tales como: la relación sólida/fase dispersa, tamaño de las partículas, la energía de agitación y la temperatura. A su vez, la estabilidad de la emulsión puede ser afectada por el diámetro de gota de la emulsión. Por su parte, el valor del pH del sistema ejerce también su efecto en el diámetro final de la gota y estabilidad de la emulsión, ya que influye directamente en el tamaño de los agregados de partículas que se posicionan en la interfase y en el grado de

interacciones coloidales; fuerzas de atracción y repulsión entre moléculas presentes en la suspensión coloidal [14].

Considerando lo expuesto hasta aquí, este trabajo se concentró en la síntesis de nanopartículas Janus para la estabilización de emulsiones. Teniendo como punto de partida la síntesis de las nanopartículas de sílice y su respectiva funcionalización mediante el método de emulsiones *Pickering*. La importancia de este trabajo se fundamenta en que este tipo de partículas puede ser objeto de estudios posteriores para aplicaciones catalíticas en sistemas de reacción con componentes inmiscibles, entre otros usos. Teniendo en cuenta la relación mencionada entre la estabilidad de una emulsión y el tamaño de partícula de los sólidos, la síntesis de nanopartículas de sílice se realizó buscando obtener tamaños de partícula alrededor de 40-50 nm. Las principales variables en esta síntesis son: la relación molar entre los reactivos empleados: tetraetil ortosilicato (TEOS) y agua ($[H_2O]/[TEOS]$), la concentración de amoníaco y la temperatura de reacción [15]. En este trabajo se analizó específicamente el efecto de $[H_2O]/[TEOS]$ y la concentración de amoníaco en el tamaño de partícula.

Una vez se obtuvieron partículas de sílice con la distribución de tamaño de partícula deseada, se estudió la funcionalización de éstas en aras de sintetizar nanopartículas tipo Janus. Para ello se hicieron experimentos en los cuales se combinaron diferentes niveles de las variables principales del proceso: la concentración de sílice $[SiO_2]$, la carga de funcionalizador [APTES], la relación $[cera]/[H_2O]$ y la concentración del co-tensioactivo bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Dichas combinaciones son semejantes a las empleadas en los diseños experimentales tipo cuadro grecolatino, en el cual todos los factores deben tener el mismo número de niveles K y el número de observaciones necesarias es K^2 . Este diseño es, por tanto, una fracción del diseño completo en bloques aleatorizados con un factor principal y 3 factores secundarios que requeriría K^4 observaciones [16]. Finalmente la capacidad de estabilización de las nanopartículas Janus

obtenidas se estudió en un sistema conformado por agua y heptano. En este estudio se demostró que la capacidad de estabilización de la emulsión heptano en agua es directamente proporcional al grado de funcionalización de las nanopartículas.

1. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta la metodología experimental empleada para cumplir los objetivos trazados en la investigación. Primero, realizar y estudiar la síntesis de nanopartículas de sílice mediante la modificación del método sol-gel con el fin de obtener una distribución homogénea de tamaño de partícula alrededor de 50 nm. Segundo, encontrar las condiciones más apropiadas para la funcionalización de las nanopartículas de sílice a nanopartículas Janus. Tercero, evaluar el comportamiento de las nanopartículas de sílice funcionalizada como estabilizador del sistema heptano y agua. En el anexo A se muestra el diagrama del protocolo utilizado en cada etapa. En cada etapa del proyecto se realizó un estudio y caracterización específico, empleando diferentes técnicas.

1.1 MATERIALES Y MÉTODOS

1.1.1 Síntesis de nanopartículas de sílice. Para la síntesis de nanopartículas de sílice, se llevaron las materias primas a la temperatura de reacción fijada (60°C). Para esto, en un recipiente hermético de vidrio, que sirvió como reactor, se preparó una solución compuesta por: agua desionizada, etanol (99,5%, Merck) y amoníaco (25%, Merck). En otro frasco de vidrio se calentó el precursor de silicio: tetraetilortosilicato (TEOS) (99%, Merck). El calentamiento se realizó mediante un baño calefactor de aceite comercial empleando una placa de calentamiento (MR Hei-Standard, Heidolph). Paso seguido, se agregó el TEOS a la solución para su hidrólisis durante 1 h. Pasado dicho tiempo, se retiró el reactor del baño calefactor. Finalmente, se agregaron 100 ml de agua desionizada con el objetivo de retirar el material que no reaccionó por destilación; esto se realizó con ayuda de un rotoevaporador (HEI-VAP precisión ML/G3 Heidolph) operado a 175 mbar, 60°C y 80 r.p.m, Este procedimiento se realizó tres veces.

Para estudiar el efecto de la concentración de amoníaco, el cual actúa como catalizador de la reacción de hidrólisis [17], y de la relación $[H_2O]/[TEOS]$ en el tamaño de partícula, se realizaron tres experimentos. En ellos se hicieron dos variaciones de cada parámetro a estudiar, como se muestra en la tabla 1. Según la revisión bibliográfica realizada [15, 18, 19], se encontró que la temperatura y el tiempo de reacción adecuados para esta síntesis son: 60°C y 1 h, respectivamente. Estos valores se mantuvieron constantes a lo largo de las síntesis efectuadas.

Tabla 1. Condiciones utilizadas en las síntesis de nanopartículas sílice.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
$[H_2O/TEOS]$	37,90	36,05	37,90
$[NH_3]$ molar	0,30	0,30	0,24

1.1.2 Síntesis de nanopartículas tipo Janus. Se dispersaron las partículas de sílice con la distribución de tamaño de partícula deseada (diámetro promedio de partícula ≈ 50 nm) en una solución 6,7% p/p de etanol y agua desionizada. Una vez homogeneizada, a dicha suspensión se agregó el co-tensoactivo CTAB (97%, Merck). La suspensión se agitó con ultrasonido (Ultrasonic processor, Marca: Cole Parmer) usando 263 W de potencia por 3 min. Para la preparación de la emulsión Pickering se fundió la cera previamente a 65°C. Luego, se agregó la suspensión coloidal preparada anteriormente a la cera y se mantuvo a la misma temperatura por 10 min. Pasado este tiempo, la suspensión en cera se agitó a 16000 r.p.m durante 3 min por medio de un equipo homogeneizador UltraTurrax (T25, Marca: Janke y Kunkel). Se dejó enfriar la emulsión a temperatura ambiente con el fin de obtener gotas sólidas de cera.

La funcionalización de la superficie expuesta de las partículas en la *emulsión Pickering* fue realizada por mezcla directa entre la dispersión obtenida y una solución de 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) (98%, Merck) en etanol y

amoníaco (99,5%, Merck) al (7% v/v), durante 12 h y bajo agitación magnética de 750 r.p.m. Después, se realizó un lavado; con etanol para eliminar las especies sin reaccionar y un filtrado empleando papel filtro franja azul (Munktell). Seguidamente, se disolvió la cera presente en las nanopartículas con diclorometano (99,9%, Honeywell). Finalmente, las nanopartículas funcionalizadas se separaron del diclorometano por centrifugación durante 30 min empleando un equipo Thermo Scientific Iec Medilite.

Para el desarrollo experimental se tomaron tres valores de cada variable teniendo en cuenta que las variables influyentes para la funcionalización de partículas por el método de *emulsión Pickering* son:

- La concentración de sílice [SiO_2]; puesto que la superficie de la nanopartícula de sílice será la superficie a modificar; los valores de concentración fueron tomados de ensayos previos realizados por el grupo de investigación [20].
- La carga de funcionalizador [APTES]; como una de las variables que afecta el grado de funcionalización, se tomaron porcentajes de carga de 1%, 2,5%, 5% [21].
- La relación [H_2O]/[cera]; debido a que la cera es el agente encargado de atrapar la nanopartícula para su debida funcionalización, se utilizaron valores de relación por encima de 50 y debajo 100, garantizando que la concentración de fase continua sea mayor y no se genere un exceso de cera.
- La concentración de co-tensioactivo [CTAB]; los valores de CTAB utilizados (4.5×10^{-4} , 1.8×10^{-3} y 9×10^{-4}) fueron seleccionados con base a la concentración micelar crítica (CMC), siendo la cantidad mínima necesaria

para la formación de micelas, es decir, por encima de la CMC todo el tensoactivo añadido dará lugar a la formación de micelas lo que genera estabilidad a la emulsión. La CMC del *CTAB* es 9×10^{-4} [22].

Con el fin de manejar una nomenclatura específica en el transcurso de la investigación, las nanopartículas tipo Janus fueron nombradas de acuerdo a sus variables de fabricación. Por ejemplo, las nanopartículas nombradas como SiF1-75 fueron preparadas con una sílice funcionalizada con 1% de APTES y relación en peso $[H_2O]/[cera] = 75$. En la tabla 2 se presentan las combinaciones de las cuatro variables que influyen en la funcionalización para las nueve síntesis llevadas a cabo.

Tabla 2. Nomenclatura y combinaciones de las variables estudiadas durante la síntesis de nanopartículas de sílice tipo Janus. El diseño experimental está basado en un cuadro grecolatino [16].

Materiales	%APTES	[SiO₂]	[CTAB]	[H₂O/ Cera]
SiF1-75	1	2,5	0,00090	75
SiF2,5-75	2,5	1,5	0,00180	75
SiF5-75	5	4	0,00045	75
SiF1-82	1	4	0,00180	82
SiF2,5-82	2,5	2,5	0,00045	82
SiF5-82	5	1,5	0,00090	82
SiF1-90	1	1,5	0,00045	90
SiF2,5-90	2,5	4	0,00090	90
SiF5-90	5	2,5	0,00180	90

1.1.3 Ensayos de emulsificación con nanopartículas tipo Janus. Las nanopartículas funcionalizadas obtenidas se evaluaron como agentes estabilizadores de una emulsión de heptano y agua con el objetivo de verificar si el grado de funcionalización tiene algún efecto en la estabilidad, tamaño de gota y

naturaleza de las emulsiones del sistema modelo escogido. Las emulsiones se realizaron con 50% heptano (99%, Panreac-AppliChem) y 50% agua desionizada y una relación de 20 mg de nanopartículas funcionalizadas/g de heptano. Se utilizó agitación mecánica operando el ultra-Turrax a 10000 r.p.m durante 3.5 min para alcanzar homogeneización de las emulsiones.

Se hizo un seguimiento de la distribución respectiva de fases en las emulsiones durante 1 min. De este modo, se consideró una emulsión estable a aquella que mantuvo la distribución de fases original mientras que se consideró inestable a aquellas que mostraron diversos grados de disgregación de fases. Posteriormente, se escogieron las nanopartículas con mayor capacidad de estabilidad y se prepararon cinco sistemas de emulsiones variando la relación heptano/agua (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 0,90). Sobre estas emulsiones se analizaron los efectos de la temperatura y el pH en la inversión o ruptura de la emulsión y tamaño de gota. La identificación de la inversión se llevó a cabo por medio de la prueba de la gota. Esta prueba consiste en verter gotas de la emulsión en agua y heptano, por separado. Si las gotas de la emulsión se dispersan en agua y no en heptano, la emulsión se caracteriza como aceite en agua (o/w) y viceversa [21]. Por otra parte, el efecto del pH en la estabilidad de la emulsión se estudió variando el pH inicial de cada emulsión hasta llegar a un pH entre 2-3, se empleó una solución 0.1 M de HCl (37%, Merck) con el objetivo de identificar el pH en el cual las emulsiones son más estables. Finalmente, se dejaron las emulsiones en reposo por 8 h para estudiar la evolución de su estabilidad.

1.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

1.2.1 Medición de distribuciones de tamaños de partícula. Las distribuciones de tamaños de partícula de las sílices sintetizadas se determinaron por dos técnicas: dispersión dinámica de luz (DLS) y microscopía electrónica de Barrido

(MEB). La DLS mide el movimiento Browniano de las partículas en suspensión y lo relaciona al tamaño de partícula mediante la relación de Stokes-Einstein [23]. Para las medidas se usó un equipo *Zetasizer Nano Range* Marca:Malvern. Las medidas MEB se llevaron a cabo en un equipo FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM) perteneciente al Laboratorio Central de Microscopía. Esta técnica es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Las imágenes adquiridas por MEB se analizaron con el programa libre *ImageJ* [24], siendo posible realizar histogramas ASH (Averaged shifted histogram) [25], los cuales son una densidad de probabilidad no paramétrica derivada de una colección de histogramas. La ASH goza de varias ventajas en comparación con los histogramas convencionales: mejor interpretación visual, mejor aproximación y casi la misma eficiencia computacional [26].

1.2.2 Caracterización de las nanopartículas tipo Janus. Para determinar la presencia de grupos funcionales provenientes del anclaje del funcionalizador en las partículas de sílice se utilizó la técnica espectroscopia infrarroja. Se empleó un equipo Nicolet iS50 FT-IR provisto con un detector ATR. Todas las medidas fueron realizadas después de tomar el espectro de referencia (background) para calibrar las cantidades de CO₂ y vapor de agua.

Las nanopartículas Janus se sometieron a un análisis TGA con el fin de cuantificar su grado de funcionalización. Este se interpretó en términos de la pérdida de masa observada durante los ensayos TGA. Para las pruebas se usó un equipo Discovery series TGA (TA Instruments). El análisis termogravimétrico inició en 28°C, con una rampa de temperatura inicial de 10°C/min hasta 120°C. Posteriormente, se mantuvo la misma temperatura durante 30 min y se continuó el calentamiento con una rampa de 20°C/min hasta 800°C. Esta última temperatura

se mantuvo por 10 min. Finalmente, se empleó una rampa de 20°C hasta 900°C donde se dio por terminado el análisis [20].

1.2.3 Medición de tamaños de gota. Teniendo en cuenta que el tamaño de gota está relacionado con la estabilidad de los sistemas de emulsión, éste se estudió por medio de medidas DLS. Adicionalmente, se utilizó microscopía óptica como técnica suplementaria de análisis en este caso.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

La tabla 3 presenta los diámetros promedio de partícula obtenidos en los tres experimentos (tabla 1) realizados para la síntesis de las nanopartículas de sílice. Las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas tanto por MEB como por DLS son estrechas y unimodales. Se encontró buena concordancia entre los análisis DLS y MEB. Se tomaron como muestra 250 nanopartículas y se graficaron en histogramas ASH los cuales se presentan en anexo B, junto con el detalle de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas por MEB.

Tabla 3. Diámetros promedio de partícula para nanopartículas de sílice sintetizadas y medidos por DLS y MEB.

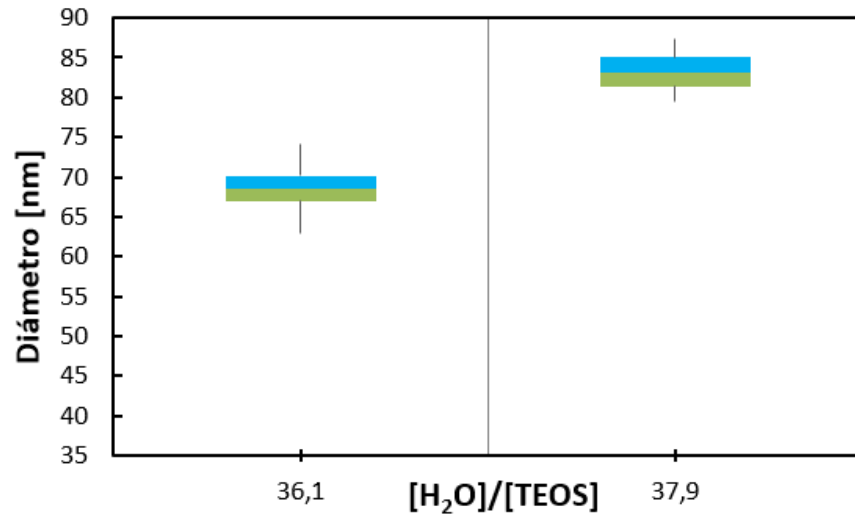
	DLS		MEB	
	Diámetro [nm]	Desviación estándar	Diámetro [nm]	Desviación estándar
Ensayo 1	82,8	1,3	83,3	2,1
Ensayo 2	68,9	1,5	68,5	2,0
Ensayo 3	45,0	0,4	47,5	2,1

Condición 1: $[\text{NH}_3]= 0,3\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]= 37,90 \text{ M}$, **Condición 2:** $[\text{NH}_3]= 0,3\text{M}$ y $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]=36,05 \text{ M}$ y **Condición 3:** $[\text{NH}_3]= 0,24 \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]= 37,90 \text{ M}$.

Con base en los tamaños de nanopartícula de sílice obtenidos en estos ensayos, se construyeron diagramas de caja y bigotes en función de las variables estudiadas. Estos diagramas ilustran cualitativamente la influencia de las variables de entrada sobre la variable respuesta. La figura 3 muestra que el diámetro promedio de partícula aumenta de manera proporcional a la relación molar $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$. Tal comportamiento puede ser atribuido a que si aumenta la concentración de agua en la síntesis sube la tasa de nucleación de partículas de sílice [15]. Es decir que aumenta la formación de pequeñas partículas, las cuales se preparan en un corto período de tiempo, y a su vez aumenta la tendencia al

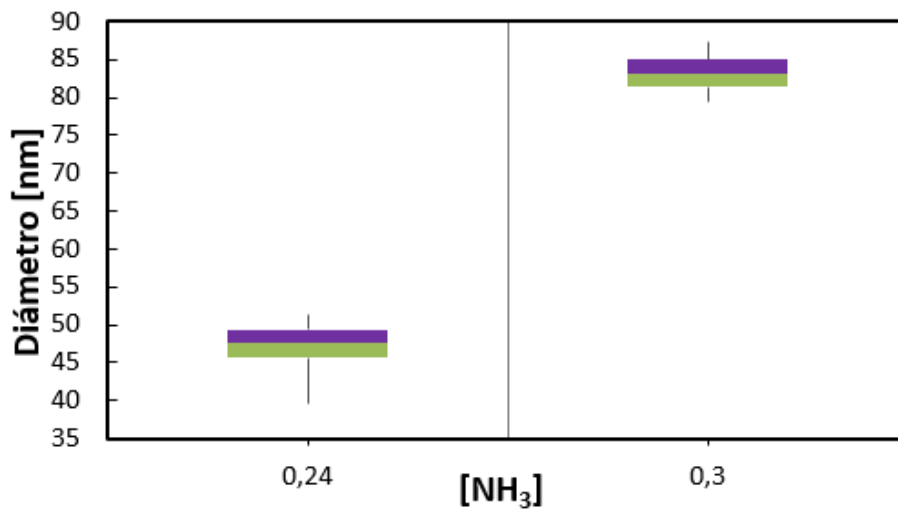
crecimiento de las mismas por el fenómeno conocido como *Maduramiento de Ostwald*. En este, las partículas más grandes crecen a costa de las pequeñas [27].

Figura 3. Efecto de la relación $[H_2O]/[TEOS]$ en el diámetro de partícula.



En la figura 4 se muestra el diámetro promedio de partícula en función de la concentración de amoníaco. Tal como sucedió en el caso de la relación $[H_2O]/[TEOS]$, un aumento en la concentración de amoníaco incrementa el diámetro medio de partícula. Este hallazgo está en correspondencia con lo reportado por Matsoukas y Gulari [18]. Tal efecto es debido a que el amoníaco actúa como catalizador durante la síntesis. Su adición favorece entonces la rápida formación de partículas de sílice al aumentar la velocidad de la reacción de hidrólisis del precursor de silicio (TEOS) y en consecuencia la condensación [14]. Al acelerar la hidrólisis y condensación se presenta la aglomeración de partículas por un mecanismo que también puede asociarse al *Maduramiento de Ostwald*.

Figura 4. Efecto de la concentración de amoniaco en el diámetro de partícula.



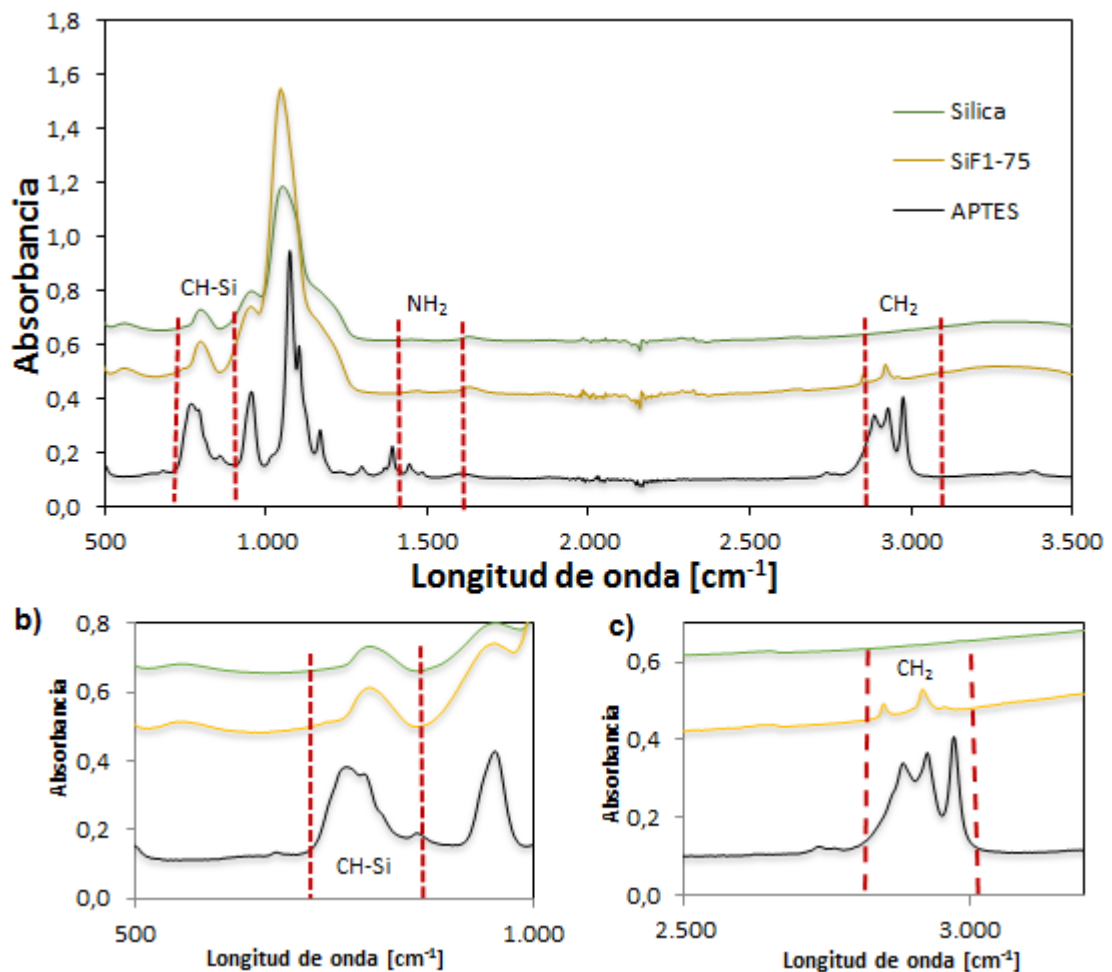
Como se mencionó anteriormente, el tamaño deseado de las partículas de sílice para su funcionalización era de 50 nm. Por lo tanto, se escogió la experimento 3, en la cual se trabajó a una concentración de amoniaco de 0,24 M y una relación [H₂O]/[TEOS] de 37,9. Las partículas de sílice empleadas en los experimentos subsiguientes fueron de aproximadamente 45 nm. Lo cual pone en evidencia la alta repetibilidad del método de síntesis implementado.

2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS JANUS

Los espectros infrarrojo de las nanopartículas funcionalizadas y sin funcionalizar fueron comparadas teniendo en cuenta las longitudes de onda alrededor de las cuales se hallan los grupos funcionales; Si-OH presentes en las nanopartículas de sílice y de los grupos CH₂, silanol y amino presente en el agente funcionalizador (APTES) [28]. El anexo C presenta una tabla con tales grupos funcionales.

2.2.1 Comparación de los grupos funcionales presentes en las nanopartículas de sílice y nanopartículas funcionalizadas. La figura 5 presenta los espectros de infrarrojo de las nanopartículas de sílice, las nanopartículas funcionalizadas (SiF1-75) y el APTES. En las figuras 5b y 5c se presentan las ampliaciones de los espectros en los rangos de 500-1000 cm^{-1} (5b) y 2500-3000 cm^{-1} (5c).

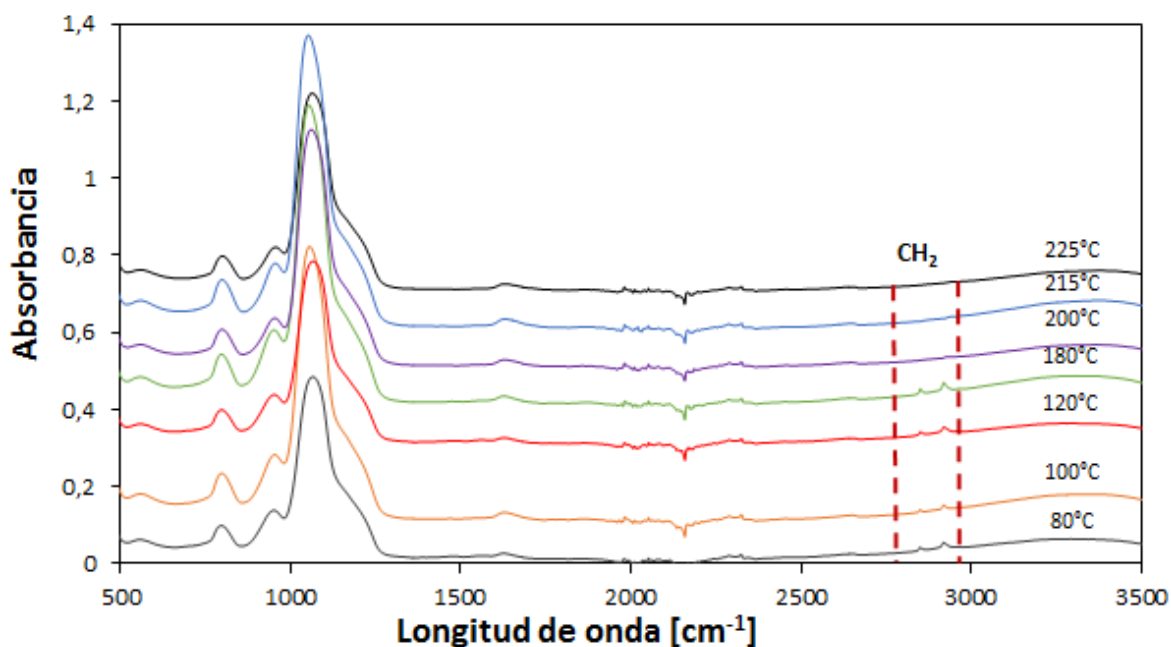
Figura 5. ATR-FITR de las nanopartículas funcionalizadas, nanopartículas de sílice y APTES.



Las nanopartículas SiF1-75 presentan dos bandas entre 2700 y 3000 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a los grupos CH_2 presentes en la cadena carbonada del APTES [28-30]. En la ampliación b de la figura 5 se observa que la intensidad de la banda alrededor de 770 cm^{-1} de la muestra SiF1-75 aumenta. Esto se debe posiblemente a la presencia del componente silanol del APTES. Igual situación se halla para la banda que se encuentra alrededor de 1600 cm^{-1} coincidiendo con la banda del grupo amino de la estructura del APTES [28]. La aparición de los grupos CH_2 en las nanopartículas demuestra la presencia en superficie del agente de funcionalización. A excepción de las nanopartículas SiF5-75, las cuales no presentaron bandas entre 2700 y 3000 cm^{-1} ; atribuidas a los grupos CH_2 , el espectro de las demás nanopartículas es semejante (Anexo D).

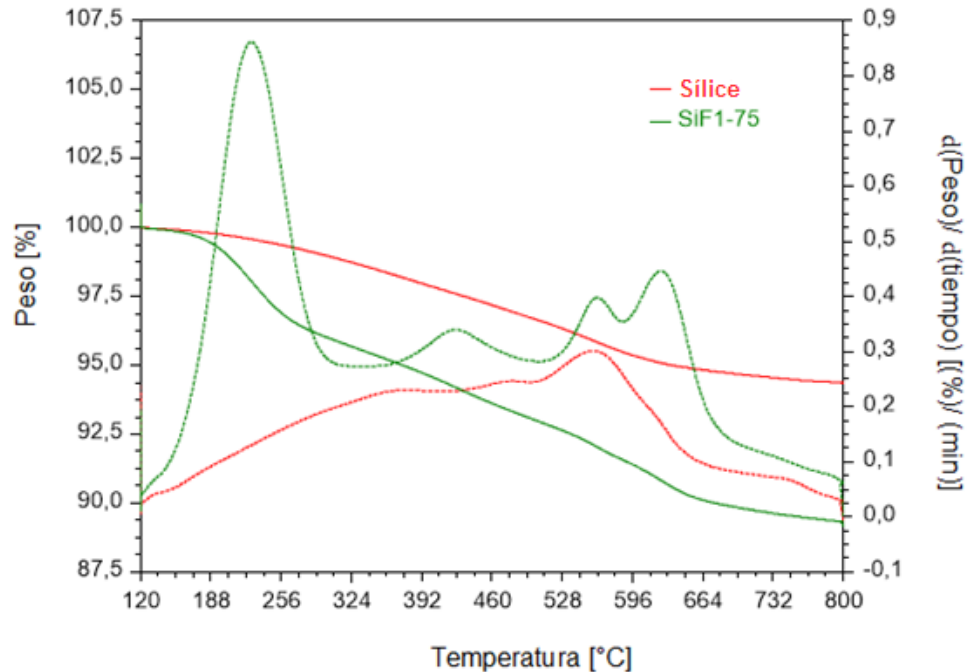
2.2.2 Estabilidad térmica de las nanopartículas funcionalizadas. La figura 6 presenta los espectros de infrarrojo de la muestra SiF1-75 para la cual se analizó el efecto de la temperatura en la evolución de los grupos funcionales presentes en las nanopartículas. Se evidenció que después de 200°C las bandas de CH_2 desaparecen. La temperatura de descomposición del APTES es aproximadamente 217°C [31]. Teniendo en cuenta que este agente de funcionalización está compuesto por grupos aminopropil ($\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6$), silanol (SiOH) y una cadena carbonada y que la temperatura de descomposición del grupo silanol está alrededor de 420 °C [32], se asume que las nanopartículas poseen compuestos provenientes del anclaje del funcionalizador en su superficie.

Figura 6. ATR-FITR de las nanopartículas funcionalizadas SiF1-75 evaluadas a diferentes temperaturas.



2.2.3 Análisis termogravimétrico de las nanopartículas funcionalizadas. Los resultados del análisis infrarrojo en función de la temperatura se contrastaron con un análisis termogravimétrico; siendo posible con este último cuantificar el grado de funcionalización de las nanopartículas asociándolo con su pérdida de peso. La figura 7 presenta un termograma de las nanopartículas funcionalizadas SiF1-75. Este muestra un primer pico de inflexión de la derivada alrededor de 200°C. Una correlación de este resultado con el infrarrojo permite atribuir tal pico a una descomposición del agente de funcionalización.

Figura 7. TGA de las nanopartículas funcionalizadas. Línea continua (pérdida de peso), Línea punteada (primera derivada).



Eje x: Temperatura [°C], **Eje Y:** (*Eje primario*): Pérdida de peso [%]; (*Eje secundario*): derivada del peso con respecto al tiempo [(%)/(min)]

La pérdida de peso de las muestras analizadas tomó el siguiente orden: SiF1-75 (pérdida peso = 20.75%) > SiF2,5-90 (pérdida peso = 10.42%) > SiF1-90 (pérdida peso = 9.60%) > SiF5-90 (pérdida peso = 7.88%) > SiF1-82 (pérdida peso = 7.30%) > SiF2,5-75 (pérdida peso = 7.18%) > SiF2,5-82 (pérdida peso = 3.08%) > SiF5-82 (pérdida peso = 2.75%) > SiF5-75 (pérdida peso = 1.96%). Los resultados sugieren que el grado de funcionalización es proporcional a la pérdida de peso en TGA. Las gráficas del análisis termogravimétrico de las demás nanopartículas se presenta en el anexo E, donde se evidenció que el tipo de nanopartícula con menos pérdida de peso (SiF5-75), no presenta puntos de inflexión notorios en su derivada en comparación con la de mayor pérdida de peso SiF1-75.

Con ayuda de la espectroscopia de infrarrojo y el análisis TGA fue posible demostrar la presencia de nuevos grupos funcionales en las nanopartículas. Es seguro entonces afirmar que se obtuvieron nanopartículas tipo Janus con diferentes grados de funcionalización. Su capacidad de estabilización de emulsiones, se evaluó para sistemas compuestos de heptano y agua.

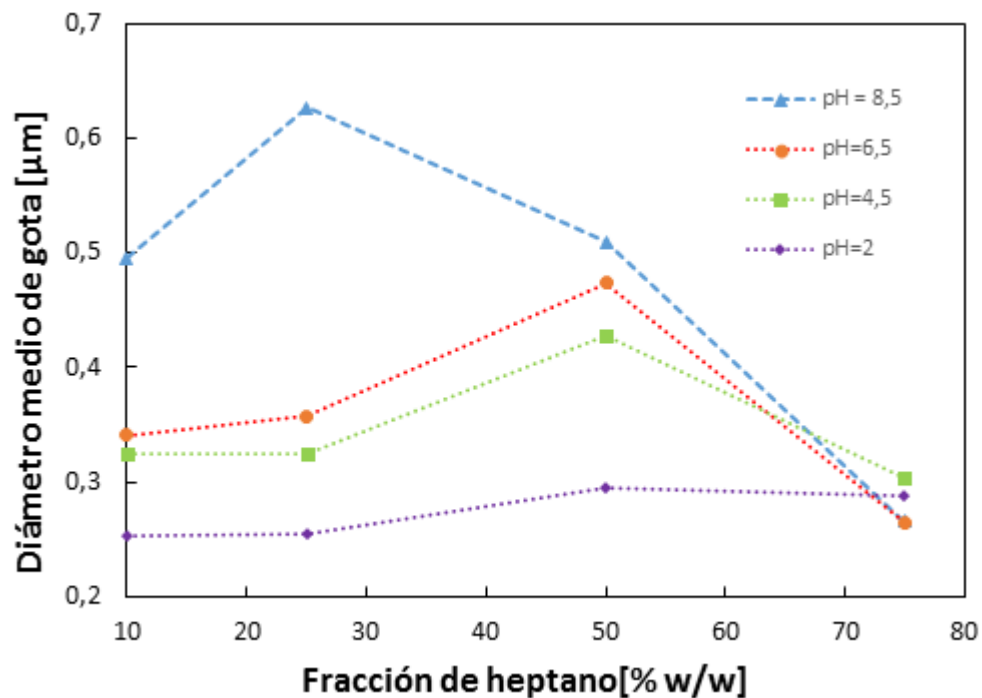
2.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE EMULSIONES ESTABILIZADAS POR NANOPARTÍCULAS TIPO JANUS

2.3.1 Naturaleza de la emulsión. La naturaleza de las emulsiones heptano/agua realizadas con las nanopartículas tipo Janus sintetizadas fue del tipo aceite en agua (o/w). Se analizó el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de las emulsiones y no se obtuvo ruptura o inversión de fase, la naturaleza de la emulsión continuó siendo (o/w). El efecto de la temperatura en la estabilidad de las emulsiones es importante, ya que tiene acción directa en la solubilidad de todos los compuestos presentes, así como en la viscosidad de la emulsión. Los tamaños de gota en la emulsión cambian sustancialmente con la variación de temperatura [33].

2.3.2 Capacidad de estabilización de las nanopartículas. La capacidad de estabilización de las nanopartículas se clasificó como: alta; para designar las nanopartículas que generan emulsiones estables en un mayor periodo de tiempo (5 min); media; a aquellas que generan emulsiones con estabilidad buena pero no por mucho tiempo (3 min) y baja aquellas que su estabilidad no fue muy elevada (2 min). La capacidad de estabilización determinó el siguiente orden: *capacidad alta: SiF2,5-90 y SiF1-75; capacidad media: SiF1-90, SiF2,5-75 y SiF1-82; y, capacidad baja: SiF5-90, SiF5-75, SiF2,5-82 y SiF5-82.* La capacidad de estabilización está relacionada con el grado de funcionalización. Es decir, las emulsiones estabilizadas con las nanopartículas con mayor grado de funcionalización presentaron mayor capacidad de estabilización.

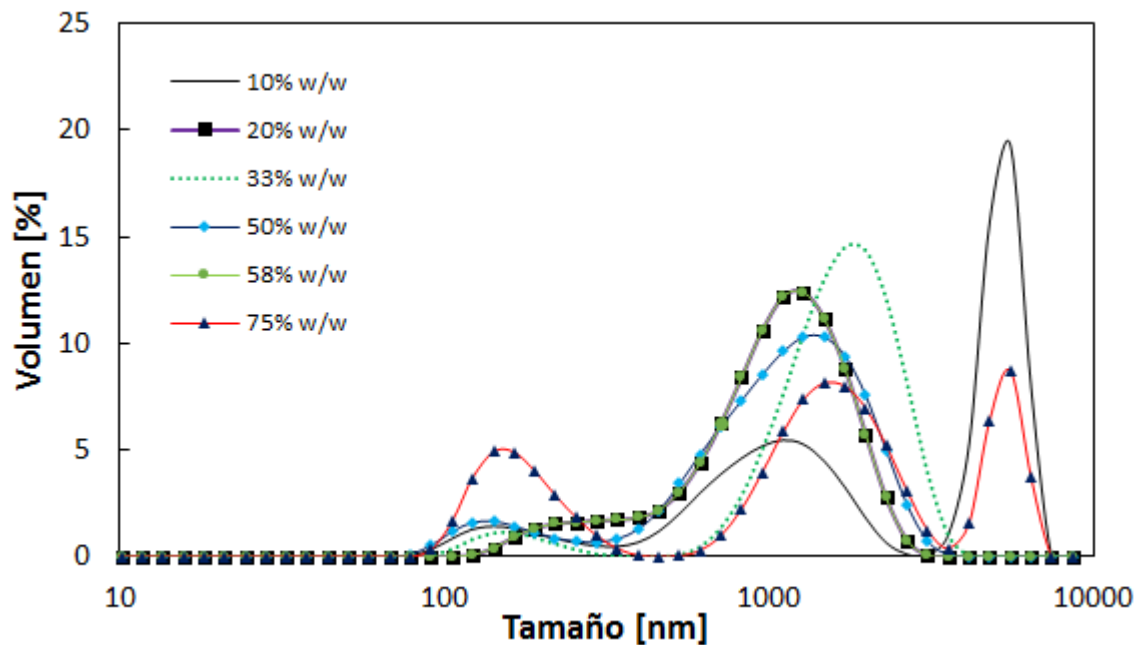
2.3.3 Efecto del pH. Al variar el pH, en emulsiones con diferentes concentraciones de fase dispersa, se observó que a valores de pH inferiores al pKa del grupo amino del APTES, el cual se encuentra alrededor de 4, se obtuvieron emulsiones con gotas de diámetro medio más pequeñas y con distribuciones de tamaño de gota más estrechas (Figura 8). Este resultado está en correspondencia con lo hallado por Binks y Lumsdons [11]; quienes estudiaron el efecto del pH sobre el comportamiento de emulsiones tolueno-agua estabilizadas con partículas de sílice funcionalizadas. Los autores reportaron que las emulsiones más estables frente a la coalescencia eran aquellas producidas a pHs bajos, ya que a pHs altos se produce la floculación de las nanopartículas y su consecuente precipitación. Esto resulta en una desestabilización de las emulsiones.

Figura 8. Diámetros promedio de gota en función de la fracción de heptano a diferentes pHs (medidos por DLS).



2.3.4 Tamaño de gota. En la figura 9 se presentan las distribuciones de tamaño de gota en función de la concentración de las fases del sistema de emulsión. Encontrando que cuanto mayor es la concentración de fase dispersa se obtienen tamaños de gota más pequeños y distribuciones del tamaño de gota más estrechas. Este efecto puede atribuirse a los efectos viscosos, ya que estos contribuyen a la reducción del tamaño de gota, es decir, al aumentar la viscosidad del dispersante, el movimiento browniano se hace más lento, disminuyendo así las posibilidades de las partículas para aglomerarse y la probabilidad de sedimentación de las partículas [34]. Una viscosidad elevada disminuye la frecuencia de colisiones entre las gotas dispersadas y por tanto la energía de colisión, lo que resulta ser favorable a la estabilidad de la emulsión [35].

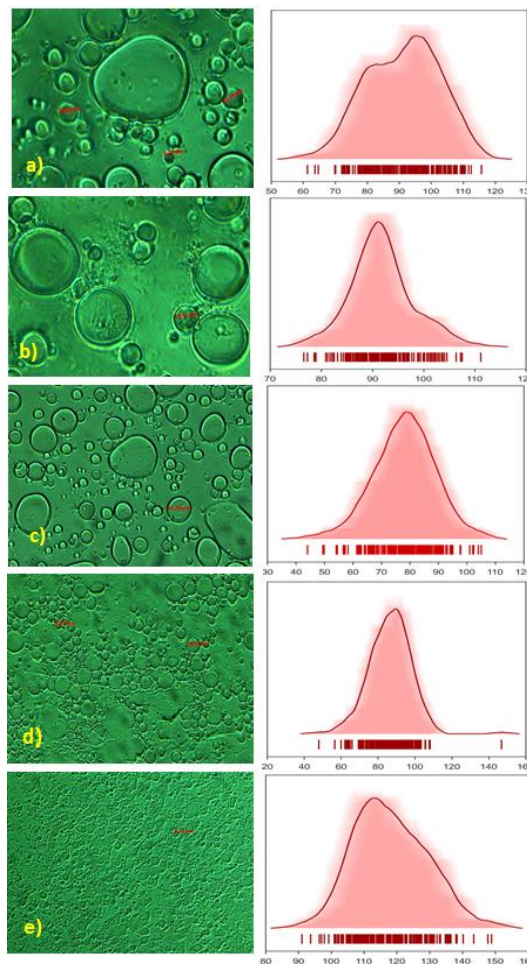
Figura 9. Distribuciones del tamaño de gota medidas por DLS para emulsiones de n-heptano con concentraciones entre 10 y 75% p/p y estabilizadas con la muestra SiF1-75.



En la figura 10 se presentan los resultados de los análisis de microscopía óptica con los correspondientes histogramas ASH. La tendencia de la concentración de

la fase dispersa evaluado por DLS se confirmó por microscopía óptica, es decir a mayor concentración de fase dispersa, más estrecha es la distribución del tamaño de gota y a su vez los tamaños de gota. Al realizar la comparación se encontró que entre los valores obtenidos por ambas técnicas hay diferencias en los tamaños de gota obtenidos. Esto puede deberse a que al momento de realizar la microscopía óptica la fuerza realizada al portaobjetos rompió la morfología inicial de las gotas obteniéndose así gotas de mayor tamaño.

Figura 10. Resultados de microscopía óptica para emulsiones heptano/agua de diferentes composiciones y estabilizadas por SiF1-75. a) 10%, b) 25%, c) 50%, d) 75%, e) 90%.



3. CONCLUSIONES

- ❖ Se sintetizaron nanopartículas de sílice con distribuciones de tamaño de partícula estrechas y con una media alrededor de 50 nm. Todo ello se logró mediante el control de la concentración de NH_3 y de la relación $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TEOS}]$. Estos dos parámetros afectan de manera directamente proporcional la distribución de tamaño de partícula de la sílice.
- ❖ Los análisis ATR-FTIR y TGA permitieron confirmar la presencia de nuevos grupos funcionales en las nanopartículas después de su funcionalización con APTES, así como la obtención de diferentes grados de funcionalización para las nanopartículas que se pueden clasificar como tipo Janus. En particular, se encontró que nanopartículas sintetizadas con 1% APTES, una relación de agua/cera de 75, concentración de nanopartículas de sílice de 2,5% y 0.00090 de CTAB presentan un mayor grado de funcionalización.
- ❖ Se demostró que las nanopartículas de sílice tipo Janus estabilizan emulsiones heptano-agua de naturaleza aceite en agua (o/w) y de diversas composiciones bajo varias condiciones de temperatura y pH. Se obtuvieron tamaños de gota pequeños los cuales son deseables en términos de estabilidad a elevadas concentraciones de fase dispersa (75-90%), bajos valores de pH (2,0-4,0) y nanopartículas con alto grado de funcionalización.

4. RECOMENDACIONES

- ❖ Teniendo en cuenta el carácter anfifílico de las nanopartículas Janus, sería de gran interés investigar métodos de fabricación empleando grupos ácidos (propil-sulfónico) como agente funcionalizador en aras de obtener nuevos catalizadores para reacciones en sistemas inmiscibles.
- ❖ Es aconsejable realizar un estudio más detallado de la influencia de la relación agua-cera en la funcionalización de las nanopartículas Janus investigando más a fondo su efecto en el grado de funcionalización.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **CHAPPAT, M.** *Some applications of emulsions*. En: Colloids and surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects. 1994, p. 57-77.
2. Emulsion. Wikipedia: The free encyclopedia [consultado el 15 de octubre del 2016]. Disponible en: <https://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion>.
3. **BINKS, Bernard.** *Colloidal particles at liquid interfaces*. 2007, vol. 9, p. 6298-6299.
4. **BINKS, Bernard y Whitby, Catherine.** *Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability*. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005, vol. 253, p. 105-115.
5. **FERNÁNDEZ, Alejandro.** *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones o/w*. Tesis Doctoral: Universidad de Granada. 2006.
6. **TOLOSA, L.** *Emulsión estabilizadas con partículas (emulsiones pickering)*. Escuela de Ingeniería Química. Mérida : Universidad de los Andes. 2016, pág. 27.
7. **DESTRIKATS, Mathieu, et al.** *Pickering Emulsions: What Are the Main Parameters Determining the Emulsion Type and Interfacial Properties?*. En: Langmuir, 2014, vol 30, p. 9313-9326.
8. **BINKS, Bernard; ISA, Lucio y TERHEMEN, Andrew.** *Direct Measurement of Contact Angles of Silica Particles in Relation to Double Inversion of Pickering Emulsions*. En: Langmuir. 2013, vol. 29, p. 4923-4927.
9. **GIERMANSKA-KAHN, J, et al.** *Particle-Stabilized Emulsions Comprised of Solid Droplets*. En: Langmuir, 2005, Vol. 21, p. 4316-4323.
10. **BINKS, Bernard y Whitby, Catherine.** *Silica Particle-Stabilized Emulsions of Silicone Oil and Water: Aspects of Emulsification*. En: Langmuir. 2004, vol. 20, p. 1130-1137.
11. **BINKS, Bernard y Lumsdon, S.** *Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles*. En: Physical Chemistry Chemical Physics. 1999, vol. 1, p. 3007-3016.

12. **PERRO, Adeline.** *Sinthese et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées.* 2006, p. 192.
13. **LATTUADA, Marco y HATTON, Alan.** *Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles.* En: *Nanotoday*, 2011, Vol. 6, págs. 286-308.
14. **LÓPEZ, Camilo.** *Modelo de estabilidad de emulsiones poliméricas.* Tesis Magister: Universidad Nacional de Colombia. 2011. p. 33.
15. **PARK, Sung; KIM, Ki y KIM, Hee.** *Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles.* En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2002, Vol. 197, p. 7-17.
16. **MONTGOMERY, Douglas.** *Diseño y análisis de Experimentos.* Segunda ed: LIMUSA, S.A. 2004, p. 151-153.
17. **BRINKER, Jeffrey y SCHERER, George.** *SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* En: ACADEMIC PRESS, INC, 1999.
18. **MATSOUKAS, T y GULARI, Erdogan.** *Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate.* En: *Journal of Colloid and Interface Science.* 1988, Vol. 124, p. 252-261.
19. **VAN BLAADEREN, A y VRIJ, A.** *Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-silica Spheres.* En: *Journal of Colloid and Interface Science.* 1993, Vol. 156, p. 1-18.
20. **ARENAS, Edward.** 2016, Comunicación privada.
21. **ARANBERRI, I, et al.** *Emulsiones estabilizadas por nanopartículas para formulaciones de productos agroquímicos.* En: *Revista Iberoamericana de Polímero* 2009, vol. 10, p. 40-53.
22. **BRYSON, Kyle.** *Controlling the Assembly of Nanoparticles in Polymer Blends.* 2016, Doctoral Dissertations May 2014.
23. Malvern® Instruments. *Zetasizer nano series User manual.* Quinta ed. 2009.
24. **RASBAND, Wayne.** Imagej software (NIH). [Consultado el 15 de diciembre de 2016]. Disponible en: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>

25. The Buriak Group Data Plotter (The ASH Maker) [consultado el 19 de Diciembre de 2016]. Disponible en: <http://maverick.chem.ualberta.ca/plot/ash>
26. **SCOTT, David.** *Averaged Shifted Histogram* [consultado el 12 de enero de 2017]. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wics.54/abstract>
27. Particle Sizing Systems. Ostwald Ripening [consultado el 10 de octubre de 2016]. Disponible en: <http://pssnicomp.com/definitions/ostwald-ripening/>
28. **SUEGAMA, Patricia y AOKI, Idalina.** *Electrochemical behavior of carbon steel pre-treated with an organo functional bis-silane filled with copper phthalocyanine.* En: Journal of the Brazilian Chemical Society. 2008, Vol. 19. p.748.
29. **MANSUR, Herman, et al.** *FTIR and UV-vis study of chemically engineered biomaterial surfaces for protein immobilization.* En: Journal of Spectroscopy 2002, Vol. 16, p. 351-360.
30. **SÁNDOR, Monika, et al.** *Aminopropyl-Silica Hybrid Particles as Supports for Humic Acids Immobilization.* En: Materials. 2016, Vol. 9.
31. **QIAO, Bing; WANG, Ting-Jie; GAO, Han y JIN Yong.** *High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES).* En: Applied Surface Science. 2015, Vol. 351, p. 646–654.
32. Silane. Wikipedia: The free encyclopedia [Consultado el 10 de octubre del 2016]. Disponible en: <https://en.wikipedia.org/wiki/Silane>
33. **KOSEGARTEN, C y JIMÉNEZ, M.** *Factores principales que intervienen en la estabilidad de una emulsión doble.* En: Temas selectos de Ingeniería de Alimentos. 2012, p.1-18.
34. Química de alimentos. Lección 19: Emulsiones. Universidad Nacional Abierta y a Distancia UNAD. [Consultado el 12 de enero del 2017]. Disponible en: http://datateca.unad.edu.co/contenidos/301203/301203/leccin_19_emulsiones.html
35. **MONTES, Erik.** *Tecnologías de Tratamiento de Emulsiones en Campos Petroleros.* Especialización en producción. Universidad Industrial de Santander, 2010.

BIBLIOGRAFÍA

ARANBERRI, I, et al. Emulsiones estabilizadas por nanopartículas para formulaciones de productos agroquímicos. En: Revista Iberoamericana de Polímero 2009, vol. 10, p. 40-53.

ARENAS, Edward. 2016, Comunicación privada.

BINKS, Bernard y Lumsdon, S. Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles. En: Physical Chemistry Chemical Physics. 1999, vol. 1, p. 3007-3016.

BINKS, Bernard y Whitby, Catherine. Nanoparticle silica-stabilised oil-in-water emulsions: improving emulsion stability. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005, vol. 253, p. 105-115.

BINKS, Bernard y Whitby, Catherine. Silica Particle-Stabilized Emulsions of Silicone Oil and Water: Aspects of Emulsification. En: Langmuir. 2004, vol. 20, p. 1130-1137.

BINKS, Bernard. Colloidal particles at liquid interfaces. 2007, vol. 9, p. 6298-6299.

BINKS, Bernard; ISA, Lucio y TERHEMEN, Andrew. Direct Measurement of Contact Angles of Silica Particles in Relation to Double Inversion of Pickering Emulsions. En: Langmuir. 2013, vol. 29, p. 4923-4927.

BRINKER, Jeffrey y SCHERER, George. SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. En: ACADEMIC PRESS, INC, 1999.

BRYSON, Kyle. Controlling the Assembly of Nanoparticles in Polymer Blends. 2016, Doctoral Dissertations May 2014.

CHAPPAT, M. Some applications of emulsions. En: Colloids and surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects. 1994, p. 57-77.

DESTREBATS, Mathieu, et al. Pickering Emulsions: What Are the Main Parameters Determining the Emulsion Type and Interfacial Properties?. En: Langmuir, 2014, vol 30, p. 9313-9326.

Emulsion. Wikipedia: The free encyclopedia [consultado el 15 de octubre del 2016]. Disponible en: <https://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion>.

FERNÁNDEZ, Alejandro. Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones o/w. Tesis Doctoral: Universidad de Granada. 2006.

GIERMANSKA-KAHN, J, et al. Particle-Stabilized Emulsions Comprised of Solid Droplets. En: Langmuir, 2005, Vol. 21, p. 4316-4323.

KOSEGARTEN, C y JIMÉNEZ, M. Factores principales que intervienen en la estabilidad de una emulsión doble. En: Temas selectos de Ingeniería de Alimentos. 2012, p.1-18.

LATTUADA, Marco y HATTON, Alan. Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles. En: Nanotoday, 2011, Vol. 6, págs. 286-308.

LÓPEZ, Camilo. Modelo de estabilidad de emulsiones poliméricas. Tesis Magister: Universidad Nacional de Colombia. 2011. p. 33.

Malvern® Instruments. Zetasizer nano series User manual. Quinta ed. 2009.

MANSUR, Herman, et al. FTIR and UV-vis study of chemically engineered biomaterial surfaces for protein immobilization. En: Journal of Spectroscopy 2002, Vol. 16, p. 351-360.

MATSOUKAS, T y GULARI, Erdogan. Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate. En: Journal of Colloid and Interface Science. 1988, Vol. 124, p. 252-261.

MONTES, Erik. Tecnologías de Tratamiento de Emulsiones en Campos Petroleros. Especialización en producción. Universidad Industrial de Santander, 2010.

MONTGOMERY, Doglas. Diseño y análisis de Experimentos. Segunda ed: LIMUSA, S.A. 2004, p. 151-153.

PARK, Sung; KIM, Ki y KIM, Hee. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002, Vol. 197, p. 7-17.

Particle Sizing Systems. Ostwald Ripening [consultado el 10 de octubre de 2016]. Disponible en: <http://pssnicomp.com/definitions/ostwald-ripening/>

PERRO, Adeline. Synthese et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées. 2006, p. 192.

QIAO, Bing; WANG, Ting-Jie; GAO, Han y JIN Yong. High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). En: Applied Surface Science. 2015, Vol. 351, p. 646–654.

Química de alimentos. Lección 19: Emulsiones. Universidad Nacional Abierta y a Distancia UNAD. [Consultado el 12 de enero del 2017]. Disponible en: http://datateca.unad.edu.co/contenidos/301203/301203/leccin_19_emulsiones.html

RASBAND, Wayne. Imagej software (NIH). [Consultado el 15 de diciembre de 2016]. Disponible en: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>

SÁNDOR, Monika, et al. Aminopropyl-Silica Hybrid Particles as Supports for Humic Acids Immobilization. En: Materials. 2016, Vol. 9.

SCOTT, David. Averaged Shifted Histogram [consultado el 12 de enero de 2017]. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wics.54/abstract>

Silane. Wikipedia: The free encyclopedia [Consultado el 10 de octubre del 2016]. Disponible en: <https://en.wikipedia.org/wiki/Silane>

SUEGAMA, Patricia y AOKI, Idalina. Electrochemical behavior of carbon steel pre-treated with an organo functional bis-silane filled with copper phthalocyanine. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2008, Vol. 19. p.748.

The Buriak Group Data Plotter (The ASH Maker) [consultado el 19 de diciembre de 2016]. Disponible en: <http://maverick.chem.ualberta.ca/plot/ash>

TOLOSA, L. Emulsión estabilizada con partículas (emulsiones pickering). Escuela de Ingeniería Química. Mérida: Universidad de los Andes. 2016, p. 27.

VAN BLAADEREN, A y VRIJ, A. Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-silica Spheres. En: Journal of Colloid and Interface Science. 1993, Vol. 156, p. 1-18.

ANEXOS

ANEXO A. Protocolo de las etapas

A continuación, se representa el protocolo de cada una de las etapas para la síntesis de nanopartículas Janus por el *método Pickering*.

Figura A1. Procedimiento de síntesis de nanopartículas de sílice.

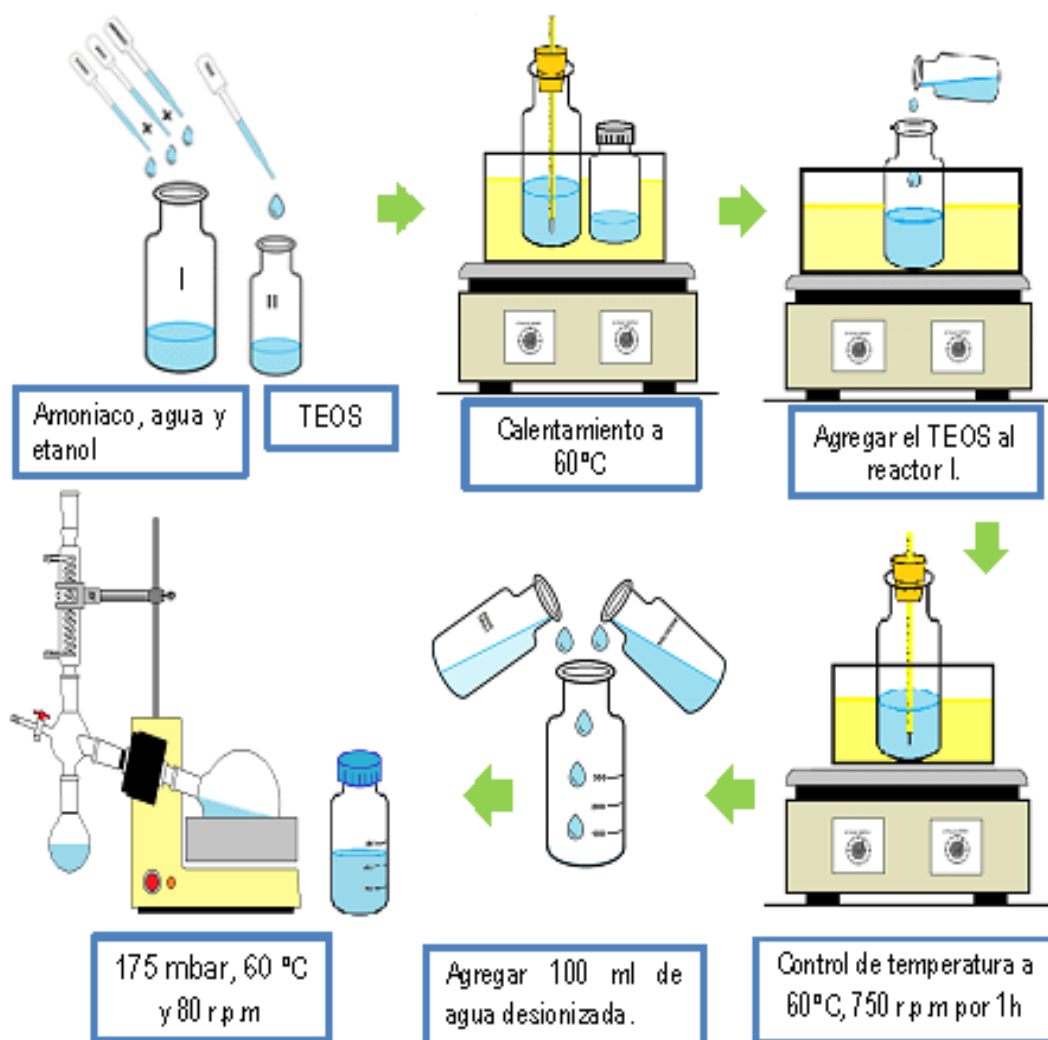


Figura A2. Procedimiento de síntesis de nanopartículas tipo Janus.

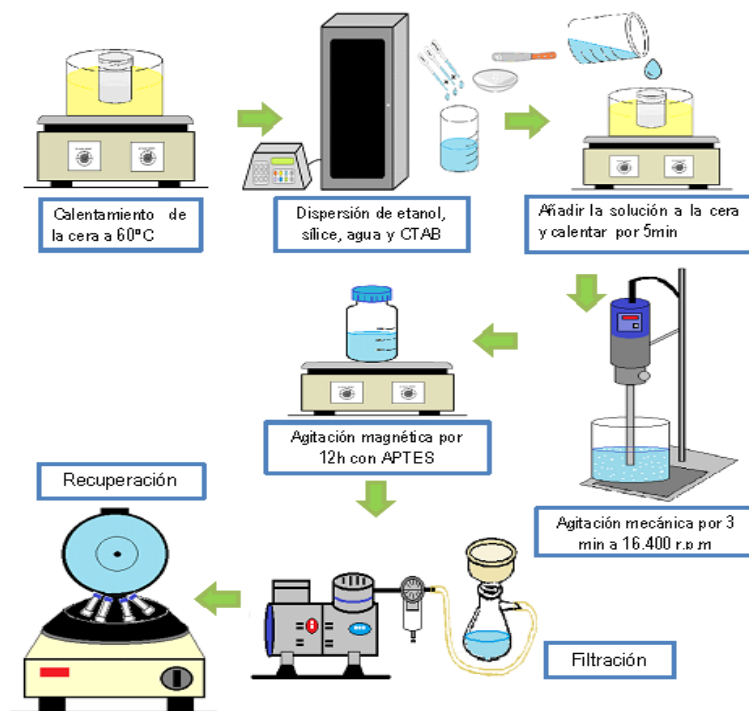
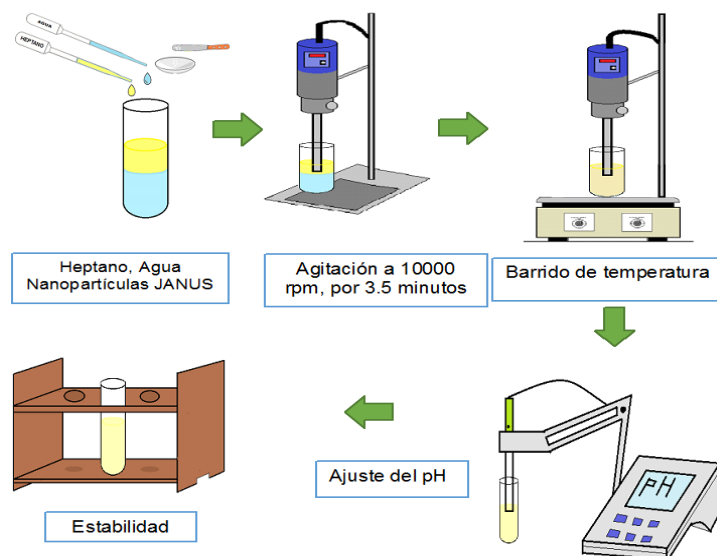


Figura A3. Procedimiento de síntesis de emulsiones.



ANEXO B. Distribución y tamaños de partícula obtenidos mediante imágenes de MEB.

La tabla B1 presenta el diámetro de partícula de cada condición de síntesis obtenido por la técnica de caracterización MEB de las 250 partículas que se tomaron como muestra.

Tabla B1. Diámetros de nanopartículas de sílice.

PARTICULAS	DIAMETRO EXPERIMENTO 1	DIAMETRO EXPERIMENTO 2	DIAMETRO EXPERIMENTO 3
1	87,373	74,121	51,289
2	87,373	72,554	51,289
3	87,341	72,528	51,289
4	87,341	72,224	51,197
5	87,341	72,224	51,197
6	87,255	72,030	51,197
7	87,255	72,030	51,197
8	87,255	71,938	50,994
9	87,255	71,938	50,994
10	87,255	71,938	50,994
11	87,255	71,344	50,994
12	87,126	71,344	50,512
13	86,803	71,344	50,512
14	86,543	71,344	50,512
15	86,272	71,317	50,512
16	86,272	71,317	50,512
17	86,261	71,317	50,512
18	86,261	71,317	50,512
19	86,261	71,317	50,512
20	86,261	71,317	50,512
21	86,261	71,317	50,512
22	86,261	71,237	50,400
23	86,261	71,060	50,400
24	86,261	70,757	49,892
25	86,261	70,757	49,874
26	86,261	70,757	49,874

27	86,261	70,757	49,741
28	86,261	70,757	49,741
29	86,261	70,757	49,741
30	86,261	70,757	49,741
31	86,261	70,757	49,741
32	86,261	70,757	49,741
33	86,261	70,757	49,741
34	86,261	70,757	49,741
35	86,261	70,757	49,722
36	86,261	70,757	49,722
37	86,185	70,757	49,722
38	86,141	70,757	49,722
39	86,130	70,757	49,722
40	86,130	70,757	49,722
41	85,880	70,757	49,722
42	85,770	70,757	49,722
43	85,770	70,757	49,722
44	85,672	70,744	49,722
45	85,614	70,744	49,722
46	85,606	70,744	49,722
47	85,603	70,498	49,380
48	85,603	70,484	49,380
49	85,562	70,484	49,380
50	85,197	70,220	49,380
51	85,035	70,220	49,380
52	85,035	70,220	49,380
53	85,035	70,220	49,380
54	85,035	70,220	49,342
55	85,035	70,220	49,342
56	85,035	70,193	49,342
57	85,035	70,193	49,342
58	85,035	70,193	49,342
59	85,035	70,193	49,342
60	85,035	70,193	49,342
61	85,035	70,193	49,342
62	85,035	70,193	49,342
63	85,035	70,193	49,342
64	85,035	70,193	49,342
65	85,035	70,193	49,342
66	85,024	70,193	49,342

67	84,991	70,193	49,342
68	84,991	70,193	49,342
69	84,991	70,193	49,342
70	84,991	70,058	49,342
71	84,991	69,638	49,342
72	84,991	69,638	49,342
73	84,991	69,638	49,342
74	84,991	69,638	48,804
75	84,980	69,638	48,804
76	84,980	69,638	48,804
77	84,814	69,638	48,804
78	84,814	69,638	48,804
79	84,459	69,584	48,804
80	84,459	69,584	48,804
81	84,459	69,584	48,804
82	84,360	69,584	48,804
83	84,304	69,515	48,804
84	84,304	69,515	48,804
85	84,304	69,515	48,804
86	84,191	69,515	48,804
87	84,191	69,515	48,804
88	83,802	69,515	48,804
89	83,746	69,515	48,804
90	83,746	69,515	48,804
91	83,746	69,515	48,804
92	83,746	69,515	48,804
93	83,746	69,515	48,785
94	83,746	69,515	48,785
95	83,746	69,515	48,785
96	83,746	69,515	48,785
97	83,746	68,996	48,785
98	83,746	68,996	48,785
99	83,746	68,996	48,785
100	83,746	68,996	48,727
101	83,746	68,996	48,727
102	83,746	68,996	48,727
103	83,746	68,914	48,182
104	83,746	68,914	48,182
105	83,746	68,914	48,182
106	83,746	68,914	48,182

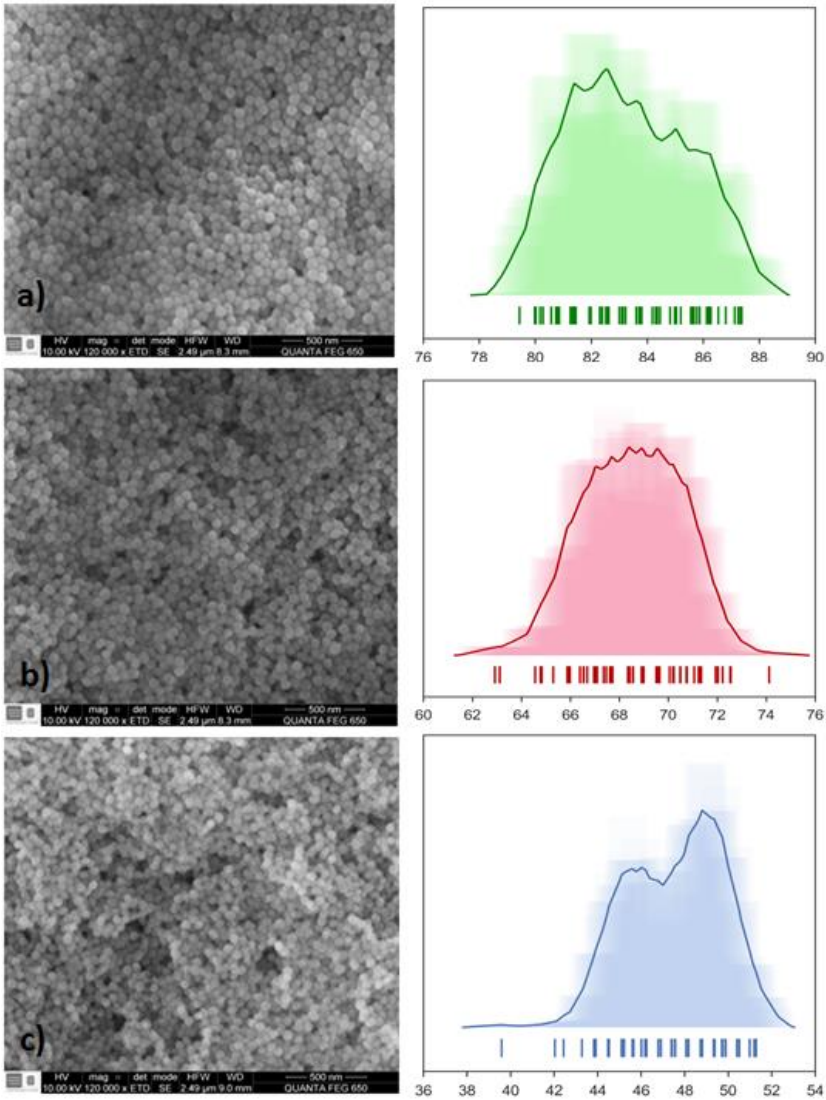
107	83,712	68,914	48,182
108	83,611	68,914	48,182
109	83,611	68,914	48,182
110	83,611	68,914	48,182
111	83,611	68,914	48,182
112	83,611	68,914	48,182
113	83,611	68,914	48,182
114	83,611	68,914	48,182
115	83,611	68,914	48,182
116	83,611	68,914	48,182
117	83,611	68,914	48,182
118	83,225	68,558	48,182
119	83,225	68,558	48,182
120	83,225	68,558	48,182
121	83,133	68,558	48,065
122	83,133	68,558	48,065
123	83,117	68,558	47,572
124	83,117	68,558	47,572
125	83,117	68,558	47,572
126	83,117	68,558	47,572
127	83,117	68,558	47,572
128	83,117	68,558	47,572
129	83,117	68,417	47,572
130	83,094	68,417	47,572
131	83,004	68,417	47,553
132	82,619	68,417	47,553
133	82,619	68,417	47,553
134	82,619	68,417	47,553
135	82,619	68,417	47,553
136	82,619	68,417	47,553
137	82,619	68,417	47,553
138	82,619	68,417	47,553
139	82,619	68,417	47,553
140	82,619	68,417	47,553
141	82,619	68,417	47,553
142	82,619	68,417	47,553
143	82,619	68,362	47,553
144	82,619	68,362	47,414
145	82,619	68,362	47,414
146	82,562	68,348	47,414

147	82,562	68,348	47,394
148	82,536	68,348	46,914
149	82,528	67,722	46,914
150	82,528	67,722	46,914
151	82,528	67,722	46,914
152	82,528	67,722	46,794
153	82,528	67,694	46,794
154	82,528	67,694	46,794
155	82,528	67,694	46,794
156	82,528	67,694	46,794
157	82,528	67,694	46,794
158	82,528	67,694	46,794
159	82,528	67,694	46,794
160	82,528	67,694	46,247
161	82,528	67,694	46,247
162	82,391	67,694	46,247
163	82,391	67,694	46,247
164	82,391	67,694	46,247
165	82,391	67,694	46,247
166	82,391	67,694	46,247
167	82,391	67,694	46,247
168	82,300	67,694	46,247
169	81,981	67,694	46,247
170	81,981	67,610	46,247
171	81,981	67,610	46,247
172	81,981	67,470	46,247
173	81,958	67,358	46,186
174	81,935	67,090	46,186
175	81,935	67,090	46,186
176	81,935	67,090	46,022
177	81,935	67,090	46,022
178	81,455	67,090	46,022
179	81,441	67,019	46,022
180	81,441	67,019	46,022
181	81,441	67,019	46,022
182	81,441	67,019	46,022
183	81,441	67,019	46,022
184	81,384	67,019	46,022
185	81,384	67,019	45,652
186	81,384	67,019	45,652

187	81,384	67,019	45,652
188	81,384	67,019	45,652
189	81,384	67,019	45,652
190	81,384	67,019	45,652
191	81,384	67,019	45,611
192	81,384	67,019	45,611
193	81,384	67,019	45,611
194	81,384	67,019	45,611
195	81,384	67,019	45,611
196	81,384	67,019	45,611
197	81,384	66,977	45,611
198	81,384	66,977	45,611
199	81,384	66,963	45,611
200	81,384	66,963	45,611
201	81,384	66,963	45,217
202	81,384	66,693	45,217
203	81,384	66,537	45,217
204	81,384	66,537	45,217
205	81,384	66,537	45,217
206	81,384	66,537	45,112
207	81,384	66,537	45,112
208	81,384	66,537	45,112
209	81,384	66,537	45,112
210	81,384	66,537	45,112
211	81,384	66,537	45,112
212	81,384	66,537	45,112
213	81,384	66,395	45,112
214	81,328	66,395	45,112
215	81,328	65,980	45,112
216	81,257	65,980	45,112
217	81,257	65,980	45,112
218	80,859	65,980	45,112
219	80,806	65,980	45,112
220	80,736	65,922	45,112
221	80,736	65,922	44,524
222	80,576	65,879	44,524
223	80,576	65,879	44,524
224	80,576	65,879	44,524
225	80,576	65,879	44,524
226	80,576	65,879	44,524

227	80,576	65,879	44,524
228	80,270	65,879	44,524
229	80,270	65,879	44,524
230	80,270	65,879	44,524
231	80,270	65,879	44,524
232	80,270	65,879	44,524
233	80,270	65,879	44,524
234	80,165	65,879	44,524
235	80,025	65,879	44,524
236	80,025	65,879	44,481
237	79,989	65,879	43,927
238	79,989	65,302	43,906
239	79,989	64,833	43,906
240	79,989	64,833	43,906
241	79,989	64,833	43,841
242	79,989	64,833	43,841
243	79,989	64,833	43,841
244	79,989	64,833	43,841
245	79,989	64,792	43,841
246	79,989	64,778	43,841
247	79,989	64,563	43,279
248	79,989	63,120	42,444
249	79,989	63,120	42,042
250	79,434	62,919	39,595
Promedio	83,311	68,514	47,517
DVST	2,091	1,988	8,269

Figura B1. Imágenes MEB e histogramas ASH. a) experimento 1, b) experimento 2, c) experimento 3.



ANEXO C. Regiones de absorbanza de los grupos funcionales

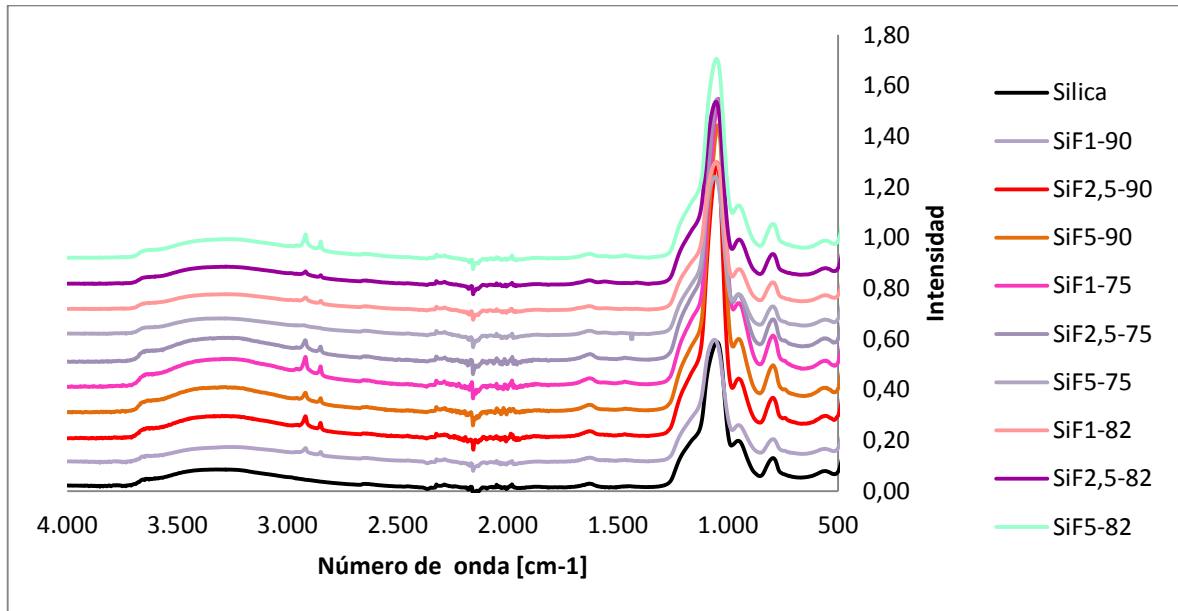
Tabla C1. Intervalos de longitud de onda para los grupos funcionales de estudio según la literatura. Fuente: [27]

Longitud de onda	Grupos funcionales y tipo de vibración de sus enlaces
700-800	C-H (Si-CH ₂ -CH ₂ -Si); vibraciones de estiramiento
860-760	Si-C; estiramiento
890-920	Si-O (Si-OH); vibraciones de estiramiento
900-960	Si-O-C ₂ H ₅ ; vibraciones
1130-1000	Si-O-Si; estiramiento asimétrico
1250-1200	Si-CH ₂ -R; deformación
1300-1400	CH ₂ y CH ₃ ; vibraciones de flexión
1575-1600	N-H (NH ₂); vibraciones de flexión
1700-1750	C=O (ácido acético); vibraciones de estiramiento
2900-3000	C-H (CH ₂ y CH ₃); vibraciones de flexión
3200-3700	OH (desde grupos Si-OH a H ₂ O); vibraciones de estiramiento
3400-3700	N-H; vibraciones de flexión

ANEXO D. Espectroscopia infrarroja

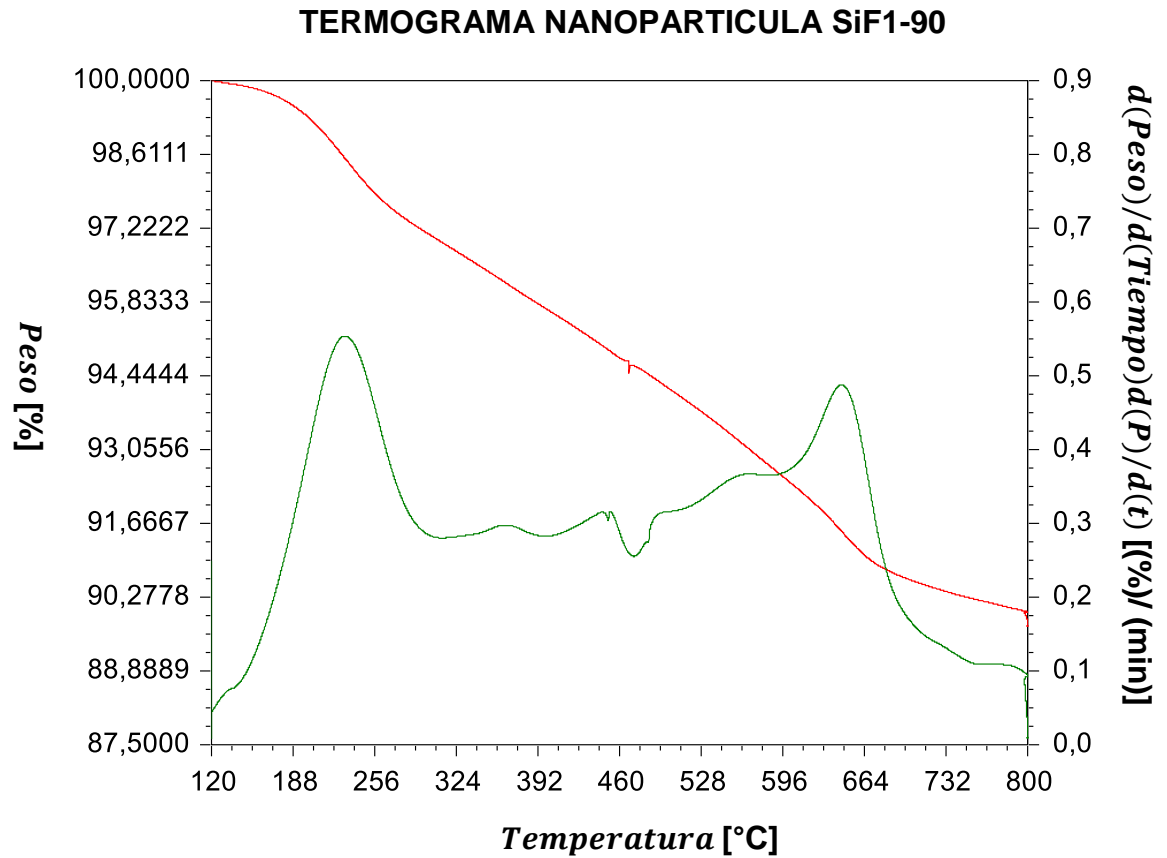
En la gráfica D1 se presentan los espectros de infrarrojo de los nueve tipos de nanopartículas sintetizadas.

Gráfica D1. Espectros FTIR de las nanopartículas Janus sintetizadas.

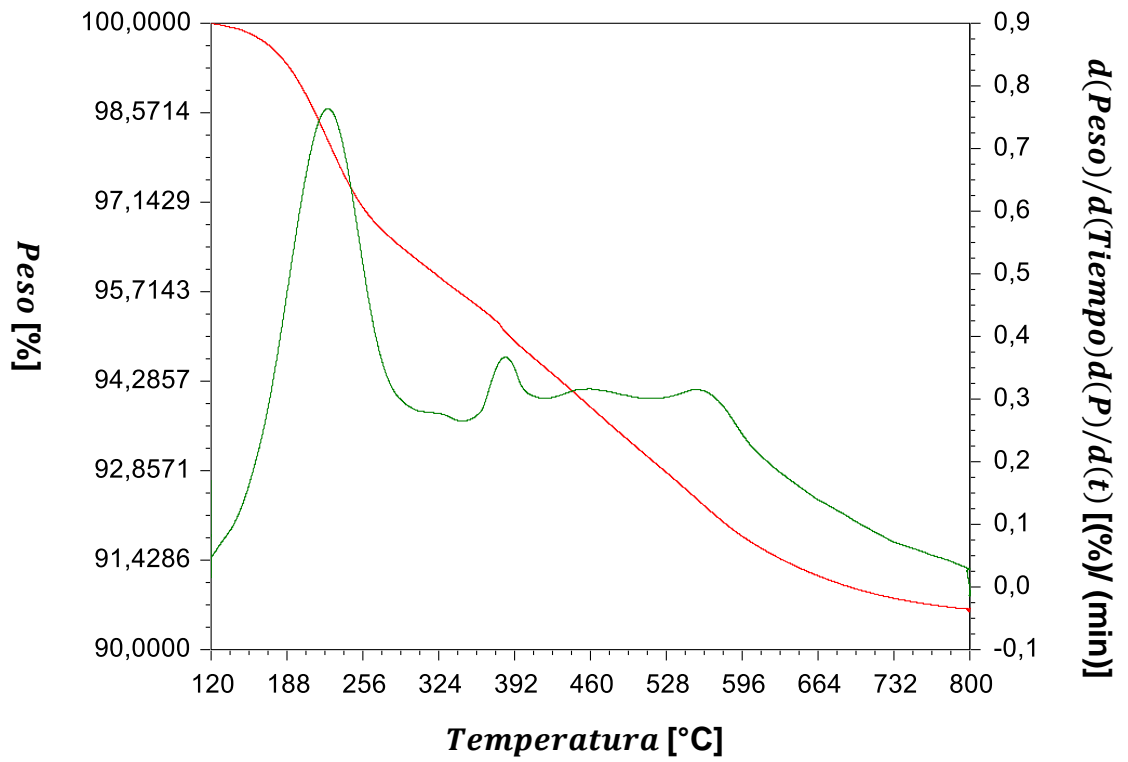


ANEXO E. Resultados TGA

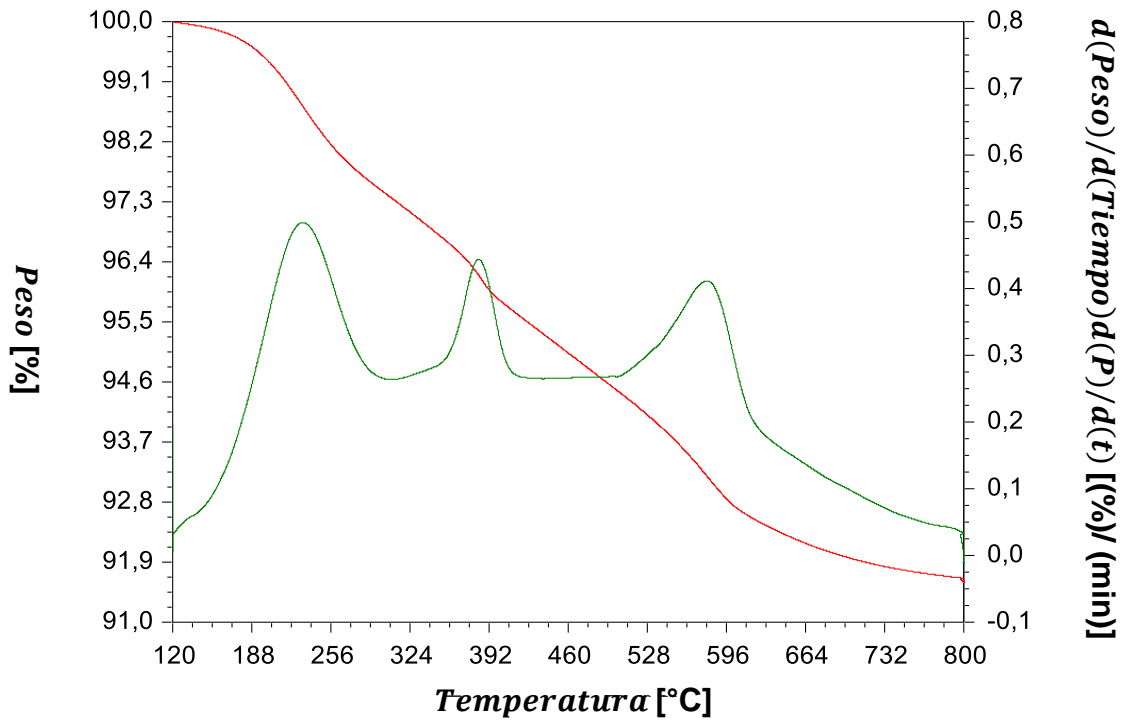
En los gráficos que se presentan a continuación se muestra los termogramas de los nueve tipos de nanopartículas Janus sintetizadas, con su respectiva derivada.



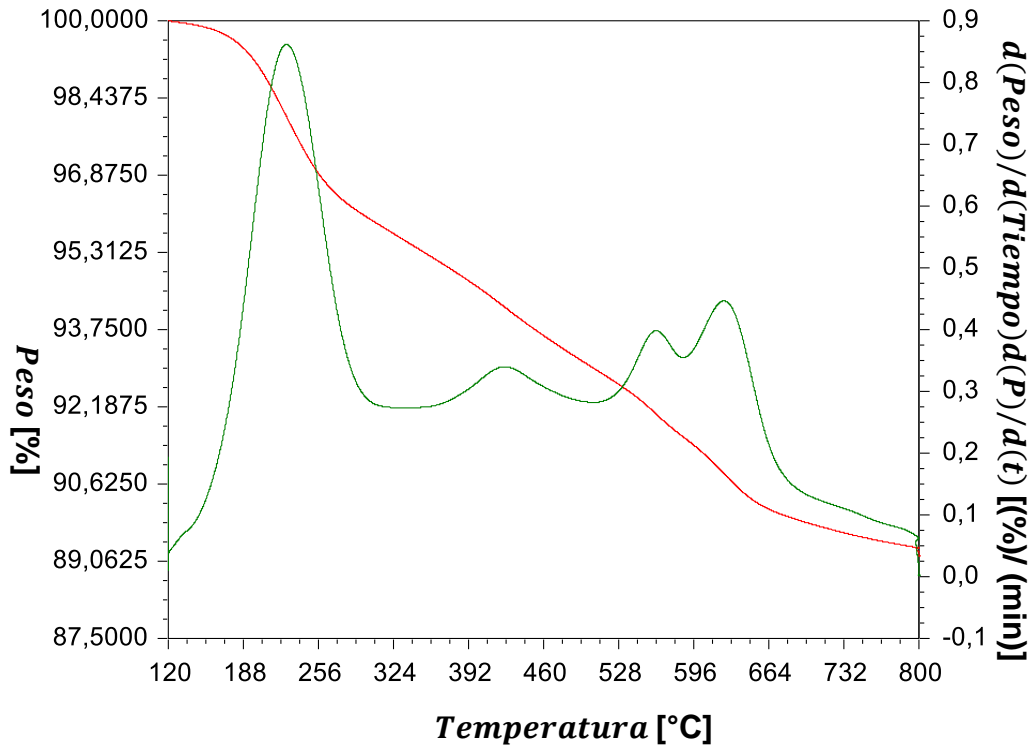
TERMOGRAMA NANOPARTICULA SiF2,5-90



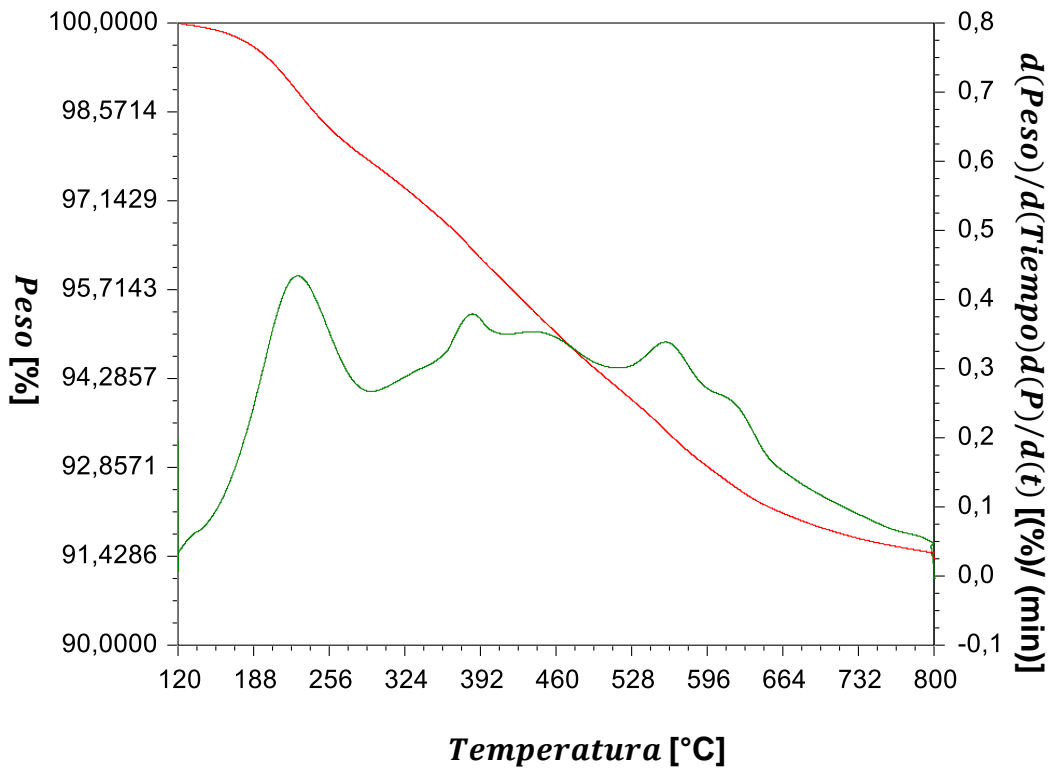
TERMOGRAMA NANOPARTICULA SiF5-90

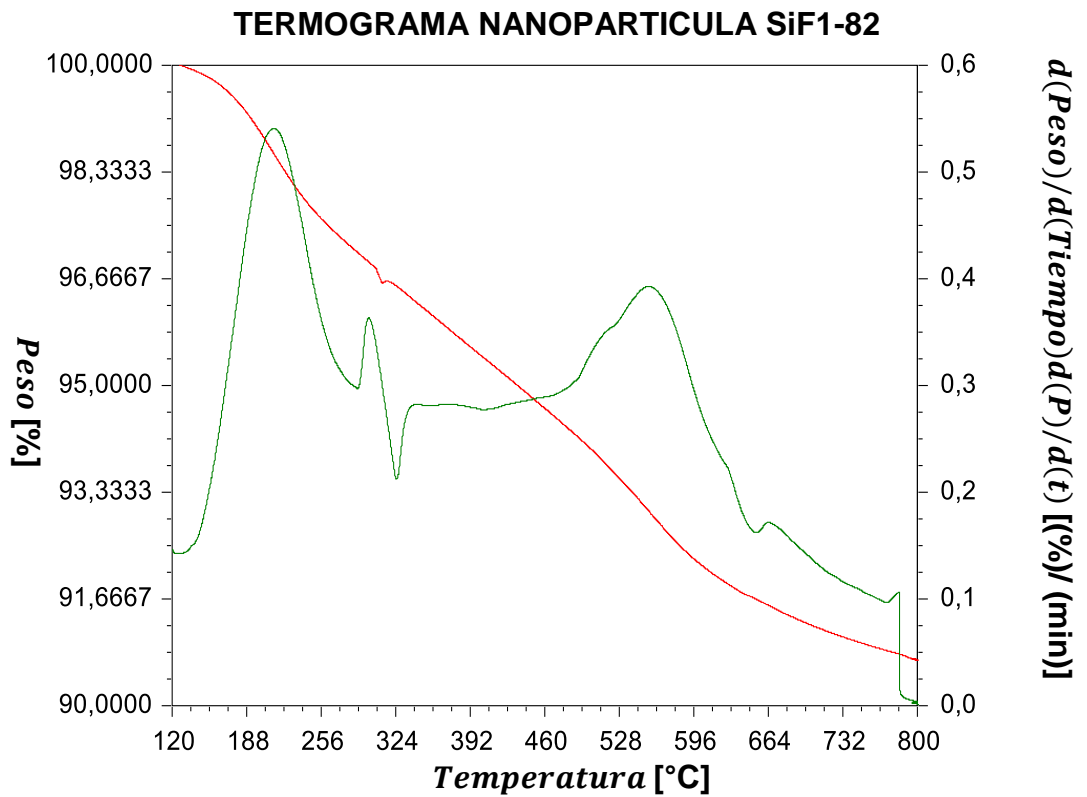
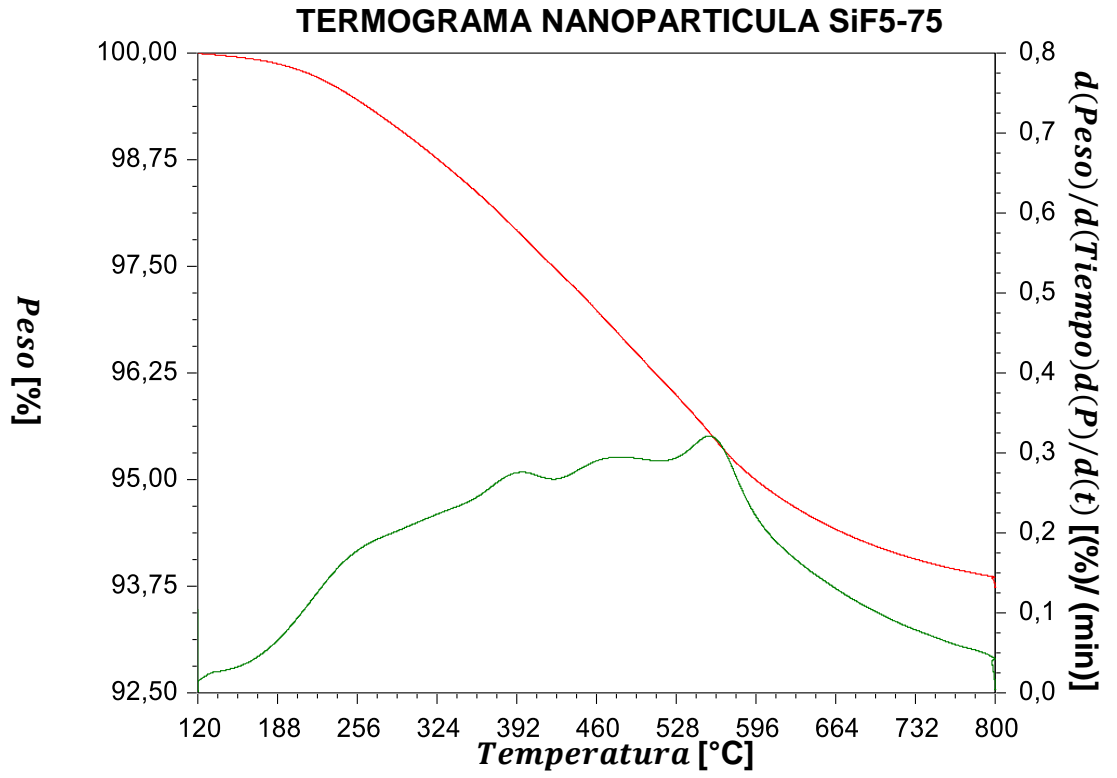


TERMOGRAMA NANOPARTICULA SiF1-75

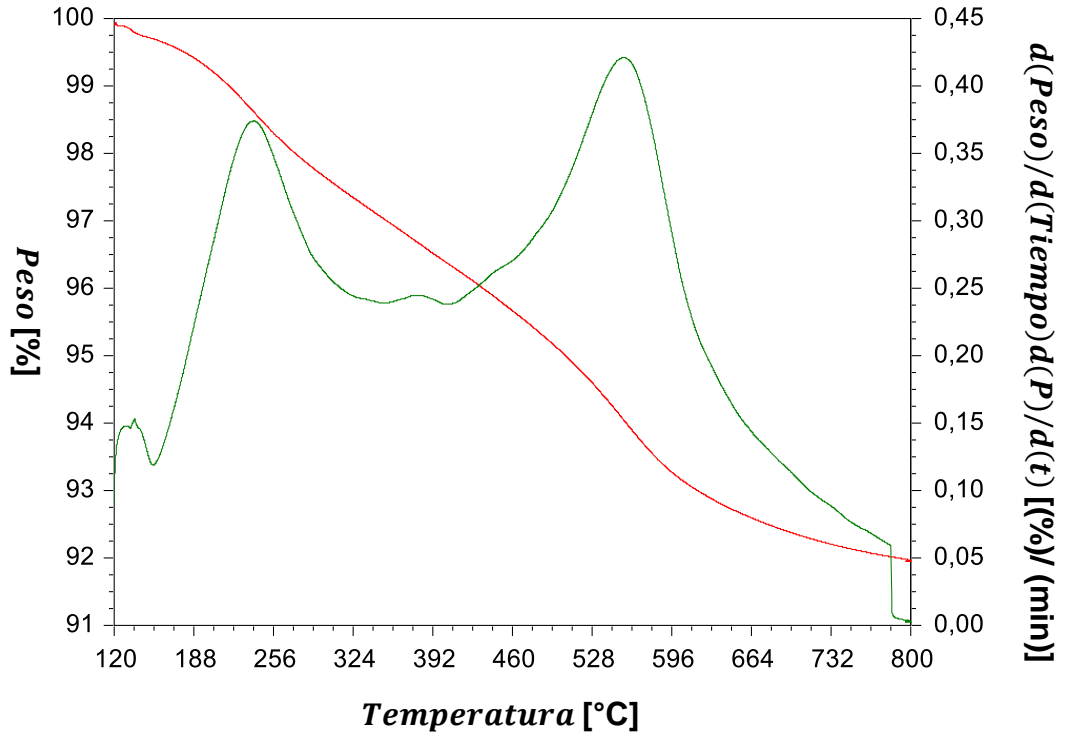


TERMOGRAMA NANOPARTICULA SiF2,5-75





TERMOGRAMA NANOPARTICULA SiF2,5-82



TERMOGRAMA NANOPARTICULA SiF5-82

