

Estudio de la funcionalización superficial de partículas de diferentes fases cristalinas de MnO₂ para la obtención de nanomateriales anfífilicos tipo Janus con posibles aplicaciones en estabilización de emulsiones

Dary Lorena Malagón Martínez

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniera Química

Director:

Luz Marina Ballesteros Rueda

Ingeniera Química, PhD

Codirectores:

Donaldo Fabio Mercado Castro

Ingeniero Químico, PhD

Paula Andrea Rivera Quintero

Ingeniera Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

DEDICATORIA

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por darme la fortaleza de culminar esta etapa y todas sus bendiciones.

A mis padres: Carlos Adolfo Malagón y Ana Lucia Martínez quienes han estado incondicionalmente para mí, quienes me han apoyado y dado todo en la vida, que con su esfuerzo, dedicación y sacrificio me dieron la oportunidad de convertirme en profesional. Gracias por su constante motivación, por enseñarme a persistir no a desistir, que con esfuerzo y sacrificio se puede triunfar.

A mis hermanos Carlos y Julián por su apoyo incondicional, sus consejos y por estar conmigo en todos los momentos.

A ti, por tu especial forma de ver las cosas, por tu apoyo incondicional, motivación y acompañamiento a lo largo de la carrera. Gracias por querer siempre lo mejor para mí.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco especialmente a mis padres por ser los principales promotores de mis sueños, gracias a ellos por cada día confiar, creer en mí y en mis expectativas, gracias a mis padres por estar dispuestos siempre a todo conmigo y por acompañarme en cada momento; por anhelar y desear lo mejor para mi vida, gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras que me guiaron durante este proceso. Ustedes son mi inspiración para cada día despertarme con ganas de alcanzar el éxito.

A la profesora Luz Marina Ballesteros por permitirme hacer parte del grupo de investigación en catálisis, por todas sus enseñanzas, colaboración y orientación en este trabajo de investigación, a Paula Andrea Rivera por toda su colaboración, paciencia y disposición para asesorarme en cada etapa del proyecto.

Al grupo de investigación CICAT por abrir sus puertas, permitirme hacer uso de sus instalaciones y de sus equipos. A todos sus integrantes por compartir sus conocimientos y experiencias, especialmente a Laura Diaz por sus consejos, paciencia y quien de la manera más amable resolvió muchas de mis dudas.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1.Objetivos	17
1.1 Objetivo General.....	17
1.2 Objetivos Específicos.....	17
2. Metodología	18
2.1 Materiales.....	18
2.2 Descripción metodológica	18
2.2.1 Síntesis de las fases cristalinas α , β , γ y δ -MnO ₂	19
2.2.2 Funcionalización de los nanomateriales α , β , γ y δ -MnO ₂	20
2.2.3 Preparación de las emulsiones.	21
2.3 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales.....	21
2.3.1 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales de MnO ₂	21
2.3.2 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales funcionalizados	23
2.3.3 Evaluación de estabilización de emulsiones.....	23
2.3.4 Ensayos de oxidación catalítica en asfaltenos de los materiales de MnO ₂	23
3. Resultados y discusión	24
3.1 evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales de MnO ₂	24
3.2 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales funcionalizados de MnO ₂ ..	31

3.3 Caracterización de las emulsiones	33
3.4 Ensayos de oxidación catalítica en asfaltenos de los materiales de MnO ₂	33
4. Conclusiones	34
Referencias bibliográficas	36
Apéndices	41

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de síntesis de las fases α , β , γ y δ -MnO ₂	20
Tabla 2. Área superficial de α , β , γ y δ -MnO ₂	28

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Fases de una emulsión.....	11
Figura 2. Esquema de la funcionalización de nanopartículas con el método de emulsión Pickering.	15
Figura 3. Funcionalización de MnO ₂ con APTES.	17
Figura 4. Diagrama de flujo de la metodología del proyecto.	19
Figura 5. Difractograma de los nanomateriales de MnO ₂ en cada una de sus fases.	24
Figura 6. Micrografías TEM de los materiales sintetizados. a) α-MnO ₂ b) δ-MnO ₂	26
Figura 7. Micrografías TEM de los materiales sintetizados. a) β-MnO ₂ b) γ-MnO ₂	26
Figura 8. Isotermas de adsorción y desorción de N ₂ para α, β, γ y δ-MnO ₂	27
Figura 9. Termograma TGA de los nanomateriales de las fases sintetizadas de MnO ₂	29
Figura 10. Termograma DSC de los nanomateriales de las fases sintetizadas de MnO ₂	30
Figura 11. Termograma TGA de los nanomateriales funcionalizados de MnO ₂	32
Figura 12. Fotografía de las emulsiones agua/heptano de los nanomateriales tipo Janus	33
Figura 13. Ensayos DSC de oxidación catalítica de los nanomateriales de MnO ₂ sintetizados y tipo Janus.....	34

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Resultados de la espectroscopía infrarroja FTIR-ATR	41
Apéndice B. Resultados de análisis termogravimétrico	44
Apéndice C. Resultados de Angulo de contacto	50
Apéndice D. Resultados de reología de las emulsiones.....	52

Resumen

Título: Estudio de la funcionalización superficial de partículas de diferentes fases cristalinas de MnO₂ para la obtención de nanomateriales anfifílicos tipo Janus con posibles aplicaciones en estabilización de emulsiones*

Autor: Dary Lorena Malagón Martínez**

Palabras clave: Fases cristalinas, funcionalización, nanomateriales tipo Janus, emulsiones.

Descripción:

El manganeso es el segundo metal pesado más abundante en la corteza terrestre, se encuentra en forma de óxidos con diferentes estructuras cristalinas, el MnO₂ es una de las formas más populares del manganeso, debido a su bajo costo de producción, baja toxicidad y alta actividad catalítica. Otra posible aplicación del MnO₂ sería como estabilizante de emulsiones gracias a su capacidad de reacción con agentes orgánicos.

Es por esto que en el presente trabajo de investigación se evaluó el efecto de las fases cristalinas α , β , γ y δ del MnO₂ sobre la funcionalización superficial de nanomateriales tipo Janus y su comportamiento en la estabilización de emulsiones en un sistema agua/heptano. Partiendo de la síntesis de nanomateriales de MnO₂ por un método hidrotérmico, para la funcionalización de nanomateriales tipo Janus de MnO₂ se empleó el método de emulsión Pickering. Adicionalmente se estudió la oxidación catalítica en asfáltenos de los nanomateriales de MnO₂.

Se obtuvieron nanomateriales con dos tipos de morfología *nanorods* y *nanocubes*, donde se encontró que los *nanocubes* son más hidrofóbicos que los *nanorods*. También los resultados mostraron que los nanomateriales tipo Janus de MnO₂ no estabilizan emulsiones; asimismo, los nanomateriales tipo Janus favorecen la oxidación catalítica en los asfáltenos, este tipo de nanomateriales podría ser empleado para el recobro mejorado del petróleo.

*Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda PhD en Ingeniería Química Codirectores: Donaldo Fabio Mercado PhD en Ingeniería Química, y Paula Andrea Rivera Ingeniera Química.

Abstract

Title: Study of the surface functionalization of particles of different crystal phases of MnO₂ for the obtaining of Janus type amphiphilic nanomaterials with possible applications in emulsion stabilization*

Author: Dary Lorena Malagón Martínez**

Keywords: crystalline phases, functionalization, Janus nanomaterials, emulsions.

Description:

Manganese is the second most abundant heavy metal in the earth's crust, it is found in the form of oxides with different crystalline structures, mno₂ is one of the most popular forms of manganese, due to its low production cost, low toxicity and high activity catalytic. another possible application of MnO₂ would be as an emulsion stabilizer thanks to its ability to react with organic agents.

This is why in the present research work the effect of the crystalline phases α , β , γ y δ of mno₂ on the surface functionalization of janus-type nanomaterials and their behavior in the stabilization of emulsions in a water/heptane system was evaluated. starting from the synthesis of MnO₂ nanomaterials by hydrothermal method, the pickering emulsion method was used for the functionalization of janus-type mno₂ nanomaterials. additionally, the catalytic oxidation in asphaltenes of MnO₂ nanomaterials was studied.

Nanomaterials with two types of morphology nanorods and nanocubes were obtained, where it was found that nanocubes are more hydrophobic than nanorods. moreover, the results showed nanomaterials janus-type of MnO₂ do not stabilize emulsions; likewise, janus-type nanomaterials favor catalytic oxidation in asphaltenes, this type of nanomaterials could be used for improved oil recovery.

*Bachelor Thesis

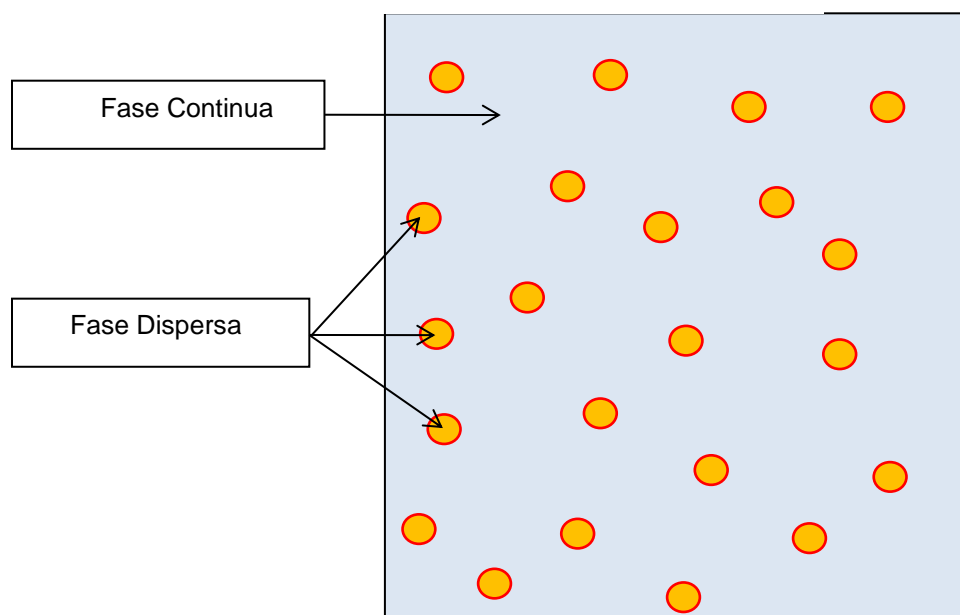
**Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda PhD en Ingeniería Química Codirectores: Donaldo Fabio Mercado PhD en Ingeniería Química, y Paula Andrea Rivera Ingeniera Química.

Introducción

Las emulsiones son una mezcla de dos líquidos inmiscibles en la cual hay una fase discontinua, dispersa en forma de gotas, a través de otra fase continua, como se observa en la figura 1 (Mercado Ortega, 2015). Son ampliamente utilizadas por sus propiedades viscosas en industrias como la cosmética, farmacéutica, agricultura, alimentos, polímeros, textiles, papel, pinturas, entre otras (Pal & Rhodes, 1989). Una aplicación de gran interés es en la recuperación mejorada del petróleo, específicamente en el proceso de extracción, debido a que luego de la recuperación convencional (primaria y secundaria) aproximadamente un 70% del crudo permanece en el pozo debido a la heterogeneidad del depósito y a las altas fuerzas capilares. En este proceso las emulsiones se utilizan para mejorar la movilidad del crudo al reducir la tensión interfacial entre el petróleo y el agua, y al alterar la humectabilidad de las paredes del pozo. En este caso la estabilidad de la emulsión utilizada es crucial, puesto que de esto dependerá en gran parte la efectividad y eficiencia de la recuperación mejorada del crudo (Songping, y otros, 2019).

Figura 1

Fases de una emulsión



La estabilidad de una emulsión depende de su reología, siendo las dos propiedades determinantes de dicha estabilidad las interacciones entre las partículas de la fase dispersa y la distribución de tamaño de las gotas (Madiedo, Bower, Mackley, & Gallegos, 1997). Muchas de las propiedades pueden atribuirse a la energía libre de adsorción de las partículas de humectabilidad intermedia (aquellas con un ángulo de contacto (θ) en la interfaz de las fases de la emulsión entre 50° y 130°) (Aveyard, Binks, & Clint, 2003). Algunos métodos de clasificación de las emulsiones tienen en cuenta la variación de la relación aceite/agua y pueden ser de tipo aceite en agua (o / w) o de tipo agua en aceite (w / o). En el primer caso, el aceite es la fase dispersa y en el último caso, el agua es la fase dispersa (Betancer, Carrasco, Franco, & Cortes, 2018) (Pal & Rhodes, 1989).

Generalmente, las emulsiones son estabilizadas por surfactantes, pero algunos de estos resultan siendo tóxicos y costosos, por lo cual, como alternativa en muchas aplicaciones se emplean partículas sólidas para su estabilización, las cuales tienen la ventaja de producir emulsiones con mayor resistencia a la coalescencia comparadas con las que se estabilizan mediante el uso de surfactantes (St'astný, y otros, 2015). Los tipos de emulsiones estabilizadas por sólidos dependen de ciertos factores como: la ubicación inicial de las partículas cuando son dispersadas en la fase continua (Binks & Lumsdon, 2000) y la humectabilidad de las partículas, expresada en términos del ángulo de contacto θ con la superficie de las gotas de la fase dispersa (Charles & Swett, 1923).

Actualmente los nanomateriales han sido ampliamente empleados para la estabilización de emulsiones por sólidos, debido a ventajas como su tamaño, la alta relación superficie/volumen y, en algunos casos, bajo costo (Sun, Zhang, Chen, & Gai, 2017). Las nanopartículas son aquellas partículas que presentan alguna de sus dimensiones en los rangos de 1 nm a 100 nm, así mismo, los nanofluidos son fluidos que tienen suspendidos nanomateriales que generalmente son metales

u óxido de metales los cuales son funcionalizados (Saidur, Leong, & Mohammad, 2011) (Cheraghian & Hendraningrat, 2015).

La funcionalización es un proceso químico en el que se insertan grupos funcionales con diferentes propósitos, como facilitar la incorporación de otras moléculas o modificar alguna propiedad química de las partículas como por ejemplo su humectabilidad (Barahona). Dicha funcionalización es importante porque logra, mediante la agregación de grupos funcionales, que un material sea más hidrofóbico o hidrofílico, siendo su carácter hidrofóbico el que se busca mejorar cuando van a ser aplicadas en la estabilización de emulsiones tipo O/W (Fernandez Rodriguez, Rodriguez- Valverde, Cabrerizo Vilchez, & Fidalgo Alvarez, 2015).

Los pioneros de estudios sobre las emulsiones estabilizadas con partículas sólidas fueron Pickering y Ramsden, a partir de eso se ha mostrado la fabricación de emulsiones cinéticamente estables usando partículas (Destribats, y otros, 2014). Se ha estudiado la estabilización de emulsiones con partículas sólidas, principalmente de óxido de silicio y, en menor medida, de otros metales de transición como el cobre, titanio, níquel, vanadio y manganeso (Betancer, Carrasco, Franco, & Cortes, 2018), siendo este último uno de los más atractivos debido a su bajo costo y abundancia en la superficie terrestre.

El Manganeso es el décimo elemento de la tabla periódica y el segundo metal pesado más abundante en la corteza terrestre (Post, 1999) (St'astný, y otros, 2015). Es posible encontrarlo en la naturaleza en forma de óxidos con diferentes estructuras cristalinas, y en tres estados de oxidación distintos: +2, +3 y +4 (Post, 1999). Una de las formas más populares del manganeso es el MnO₂, debido a su bajo costo de producción, baja toxicidad y alta actividad catalítica en la combustión del Dimetil éter (DME) y en la descomposición oxidativa térmica del dimetil metilfosfonato (DMMP). El MnO₂ ha sido ha sido sintetizado con diferentes morfologías

y estructuras cristalinas, siendo algunos ejemplos el α -MnO₂ (hollandita), β -MnO₂ (pirolusita), δ -MnO₂ (birnessita), ϵ -MnO₂ (akhtenskita), γ -MnO₂ (ramsdellita) y MnO₂ amorfo (Post, 1999) (St'astný, y otros, 2015). De los polimorfismos conocidos, la pirolusita (β -MnO₂) es la más abundante y estable termodinámicamente (Post, 1999).

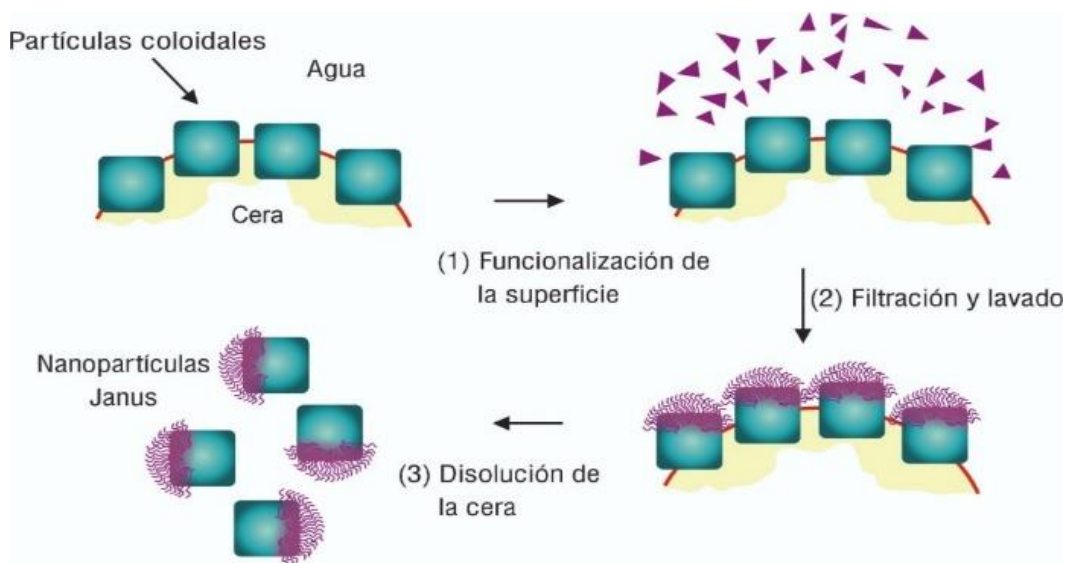
En particular, el polimorfismo y la flexibilidad estructural del MnO₂ lo hacen útil en procesos de intercambio iónico, adsorción molecular, absorción de microondas, biosensores, almacenamiento de energía, tamices moleculares, materiales de electrodos en baterías de Li/MnO₂ y actualmente también son ampliamente investigados para su aplicación en supercapacitores (Deng, Huang, & Yu, 2015) (Zhao, Tao, Liang, & Chen, Facile Synthesis of Nanoporous γ -MnO₂ Structures and Their Application in Rechargeable Li-Ion Batteries, 2008) (Zheng, y otros, 2005) (Cao, Su, Zhang, & Li, 2010). Además, el MnO₂ se utiliza en catálisis debido a que estos óxidos contienen oxígenos de red lábiles en sus estructuras, también, las propiedades catalíticas son atribuidas a la capacidad del Mn para formar óxidos con diferentes estados de oxidación y la capacidad de almacenamiento del oxígeno en la red cristalina. Los óxidos de Mn son catalizadores muy activos en la combustión de algunos compuestos orgánicos. Estos catalizadores tienen como ventaja menor costo y mayor resistencia térmica (Liang, Teng, Bulgan, Zong, & Zhu, 2008).

Asimismo, otra posible aplicación del MnO₂ sería como estabilizante de emulsiones, debido a su capacidad de reacción con agentes orgánicos, ya que dicha capacidad abre la posibilidad de fabricar (a partir del MnO₂ y estos agentes) partículas con propiedades anfifílicas (moléculas formadas por un grupo hidrofílico y otro hidrofóbico), las cuales se podrán utilizar para la estabilización de emulsiones para su estudio en el recobro mejorado ya que por su alta actividad catalítica el MnO₂ sería un buen catalizador.

Para funcionalizar partículas con el fin de ser utilizadas para la estabilización de emulsiones es ampliamente utilizado el método Pickering (Cao, Su, Zhang, & Li, 2010). Este método se utiliza para obtener nanopartículas con carácter anfifílico (característica clave para su aplicación en la estabilización de emulsiones) y consiste en producir una emulsión de cera en agua en la cual se dispersan las nanopartículas a funcionalizar (Perro, Meunier, Schmitt, & Ravaine, 2009). Una ventaja de este método es que se pueden producir nanomateriales funcionalizados selectivamente porque una de las caras de los nanomateriales queda atrapada en la cera y la otra parte libre para ser modificada con un agente funcionalizante; luego de esto, se utilizan métodos físicos para eliminar el agua, la cera y los compuestos sin reaccionar, con el propósito de liberar las partículas funcionalizadas (figura 2) (Zhang, Jin, & Zhao, 2009) (Bermúdez Martínez & Gonzáles Meneses, 2017). Las partículas producto de este proceso de funcionalización son conocidas como Janus.

Figura 2

Esquema de la funcionalización de nanopartículas con el método de emulsión Pickering.



De Gennes fue el primero en utilizar el término Janus (JP por siglas en inglés Janus Particles), para hacer referencia a un tipo de partículas que pueden ser de carácter anfifílico, su nombre hace referencia a un dios antiguo romano de dos caras (Zhang, Jin, & Zhao, 2009) (Ayatollahi, 2012).

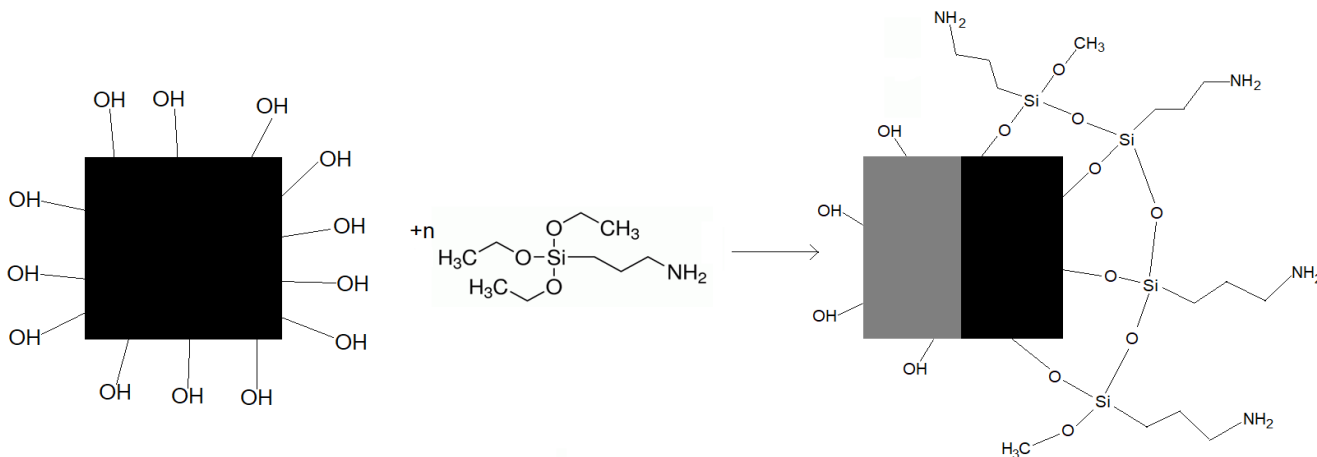
Las JP, se pueden ubicar en la interfaz de agua-aceite con hemisferios hidrofóbicos sumergidos en la fase de aceite y con hemisferios hidrofílicos en la fase acuosa. Por lo tanto, este tipo de partículas pueden usarse para la estabilización de emulsiones (Zhang, Jin, & Zhao, 2009) (Fernandez Rodriguez, Rodriguez- Valverde, Cabrerizo Vilchez, & Fidalgo Alvarez, 2015). Las JPs se están desarrollando para ser utilizadas en portadores asimétricos para catálisis, detección y administración de fármacos; incluso aplicaciones como células artificiales y en la fabricación de superficies superhidrofóbicas formadas por micropilares con sistemas hidrófobos (Deng, Huang, & Yu, 2015) (Fernandez Rodriguez, Rodriguez- Valverde, Cabrerizo Vilchez, & Fidalgo Alvarez, 2015).

Para funcionalizar el MnO₂ y utilizarlo para estabilizar una emulsión se debe tener en cuenta que este (MnO₂) tiene varias fases cristalinas, las cuales una vez funcionalizadas posiblemente diferirán en el grado de su carácter hidrofóbico, tamaño, entre otras características relevantes para determinar su utilidad en la estabilización de una emulsión. Por lo anterior, es importante analizar tanto la funcionalización de las diferentes fases cristalinas de MnO₂, como el efecto de utilizar cada una como estabilizante de la emulsión.

Teniendo en cuenta lo anterior, este trabajo abarca la obtención de nanomateriales tipo Janus de diferentes fases cristalinas de MnO₂ para la estabilización de emulsiones, teniendo como punto de partida la síntesis de los nanomateriales de MnO₂ y su respectiva funcionalización mediante emulsiones Pickering, utilizando 3-amino propil trietoxisilano (APTES) como agente orgánico (figura 3). También la evaluación de la oxidación catalítica de los nanomateriales de MnO₂ y los nanomateriales tipo Janus en asfaltenos. Los asfaltenos son una fracción del petróleo con un alto peso, son compuestos insolubles en n-alcanos ligeros como n-heptano y solubles en aromáticos como tolueno; tienen una densidad alrededor de los 1.2 g/cm³ (Cadena Caicedo, 2014).

Figura 3

Funcionalización de MnO₂ con APTES.



Por lo tanto, el propósito de esta investigación es analizar cuál es el efecto de las fases cristalinas α , β , γ y δ de MnO₂ sobre la funcionalización de partículas tipo Janus y sobre la estabilización de una emulsión agua/heptano.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar la funcionalización superficial de partículas de diferentes fases cristalinas de MnO₂ para la obtención de nanomateriales anfifílicos tipo Janus con posibles aplicaciones en estabilización de emulsiones.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudiar cómo afecta las fases cristalinas sobre las propiedades fisicoquímicas de MnO₂ sintetizadas por medio de un método hidrotérmico para su posterior funcionalización.

- Determinar el efecto de diversas fases cristalinas de MnO₂ sobre la funcionalización superficial de nanomateriales anfifílicos tipo Janus obtenidos a partir del método Pickering.
- Evaluar la estabilización de emulsiones haciendo uso de nanomateriales anfifílicos de MnO₂ tipo Janus provenientes de diferentes fases cristalinas.

2. Metodología

2.1 Materiales

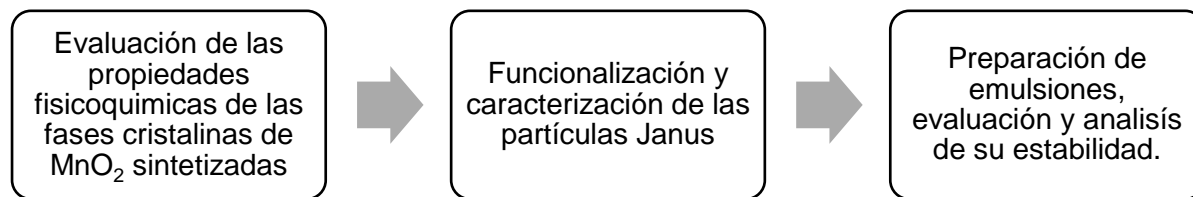
Para la síntesis de los materiales de MnO₂ en sus fases cristalinas α , β , γ y δ , los reactivos que se utilizaron fueron sulfato de manganeso (MnSO₄, 98%, PanReac), persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈, 98%, PanReac), sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄, 99.5%, PanReac) y permanganato de potasio (KMnO₄, PanReac), además se usó agua Tipo I (0.056 μ S/cm). En la funcionalización de los nanomateriales tipo Janus se empleó etanol (99.5%, Merk), cera (Parafina, Carlo Erba), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, 98%, Sigma-Aldrich), agua Tipo I, 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES, 99%, Sigma-Aldrich) y diclorometano (99.8%, Merk). Finalmente, para las emulsiones se usó heptano (99%, Merk) y agua Tipo I.

2.2 Descripción metodológica

La estrategia experimental para cumplir con los objetivos propuestos se muestra en la figura 4 y se explica a continuación:

Figura 4

Diagrama de flujo de la metodología del proyecto.



2.2.1 Síntesis de las fases cristalinas α , β , γ y δ -MnO₂

Se utilizó el método hidrotérmico descrito por Wang y Li para la obtención de nanopartículas de MnO₂ (Wang & Li, 2003). La ecuación 1 describe la formación MnO₂ a partir de (NH₄)₂S₂O₈ y MnSO₄. Cuando la reacción se lleva a cabo a 140°C se obtiene principalmente la fase β -MnO₂, sin embargo, si es a 90°C se obtiene γ -MnO₂. Por otro lado, para obtener la fase α -MnO₂ es necesario adicionar (NH₄)₂SO₄ a la mezcla de reactivos y llevar a cabo la reacción a 140°C. La fase δ -MnO₂ se obtiene cambiando el agente oxidante del KMnO₄ por MnSO₄, como se observa en la ecuación 2, y elevando la temperatura a 160°C. En la tabla 1 se presentan las cantidades de los reactivos empleados y las condiciones de reacción para cada fase. Cada reacción se llevó a cabo mezclando 40 mL de agua Tipo I y los reactivos necesarios de acuerdo con la fase sintetizada. La mezcla se puso en un autoclave de teflón revestido con acero inoxidable, que fue llevado a una estufa de calentamiento durante 12 h a la temperatura indicada.

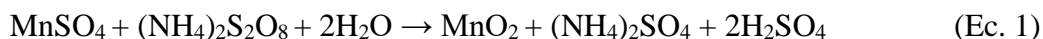


Tabla 1.

Condiciones de síntesis de las fases α , β , γ y δ -MnO₂

Fases	MnSO₄ (mol)	(NH₄)₂S₂O₈ (mol)	(NH₄)₂SO₄ (mol)	KMnO₄ (mol)	Temperatura (°C)
α -MnO ₂	0.008	0.008	0.02	-	140
β -MnO ₂	0.008	0.008	-	-	140
γ -MnO ₂	0.008	0.008	-	-	90
δ -MnO ₂	0.0013	-	-	0.008	160

Pasado el tiempo de reacción y después de que los reactores estuvieran a temperatura ambiente, se retiraron los productos del autoclave. Posteriormente se realizaron lavados con agua Tipo I para eliminar el H₂SO₄ obtenido durante la reacción, para esto se hicieron aproximadamente entre 12 y 16 ciclos de 10 min a 3500 rpm en una centrifuga, tomando como criterio de finalización del lavado el pH de la muestra obtenida de la centrifugación, debido a que la muestra inicial presenta un bajo valor de pH (pH=2) por la presencia del ácido y una vez este es neutralizado el pH debe ser igual al del agua Tipo I (pH=5). Finalmente se secaron los nanomateriales de MnO₂ de cada fase a 60°C por 4h en una estufa se calentamiento.

2.2.2 Funcionalización de los nanomateriales α , β , γ y δ -MnO₂

Los nanomateriales de MnO₂ se funcionalizaron por el método de emulsiones Pickering (Perro, Meunier, Schmitt, & Ravaine, 2009). Se realizó una dispersión de los nanomateriales de MnO₂ de cada fase, en una solución de 6.7% p/p de etanol y agua Tipo I, la concentración de co-tensioactivo [CTAB] fue 5×10^{-3} , este valor fue seleccionado de acuerdo la concentración micelar critica (CMC), siendo la cantidad mínima necesaria para la formación de micelas. La CMC del CTAB es 9×10^{-4} (Bryson, 2016). La suspensión se agitó con ultrasonido (Ultrasonic Processor, Cole Parmer) usando 263 W por 3 min. Para la preparación de la emulsión Pickering se fundió previamente cera

a 70°C, luego se agregó la suspensión preparada con anterioridad a la cera y se mantuvo a la misma temperatura por 10 min. Después, la suspensión en cera se agito durante 10 min a 13000 rpm en el Ultra Turrax (T25, Janke y Kundel).

La funcionalización de la superficie expuesta de las partículas en la emulsión Pickering fue realizada directamente con 2.5 mL de APTES, durante 24 h y bajo agitación magnética de 750 rpm a temperatura ambiente. Posteriormente se disolvió la cera presente en las nanopartículas con diclorometano. Los nanomateriales funcionalizados se separaron del diclorometano por centrifugación en un equipo Thermo Scientific lec Medilite en dos ciclos de 10 min a 3500 rpm. Después se realizaron dos lavados con etanol para eliminar las especies sin reaccionar. Finalmente, los nanomateriales funcionalizados se secaron en un horno de calentamiento (Thermo Scientific) a 60°C por 3 h.

2.2.3 Preparación de las emulsiones.

Las emulsiones se prepararon en viales de vidrio agregando agua Tipo I y 1 mg de cada sólido. Primero se dispersaron las partículas en el agua con baño ultrasónico por 15 min y luego se agregó la fase aceite, en este caso el heptano. Se empleó una relación volumétrica 75% agua y 25% heptano favoreciendo las emulsiones de tipo O/W. Finalmente se aplicó agitación mecánica con un Ultra Turrax durante 3min a 13000 rpm para alcanzar la homogenización de las emulsiones.

2.3 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales

2.3.1 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales de MnO₂

La existencia de las fases cristalinas de los nanomateriales sintetizados se corroboró con un análisis de Difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro de polvo Bruker (Modelo D8 Discover) con geometría DaVinci y un registro de datos de 2° (2θ) a 70° (2θ).

Para verificar los grupos funcionales de las partículas de MnO₂ en sus diferentes fases se realizaron análisis de espectroscopia infrarroja en un equipo Nicolet Is50 FT-IR, provisto con un detector ATR iS50. Todas las medidas fueron realizadas después tomar un espectro de referencia para identificar las señales de CO₂ y vapor de agua. Estas medidas se realizaron a 128 scans y 2 cm⁻¹ de resolución, con un rango de longitud de onda del barrido de 400 – 4000 cm⁻¹.

Para obtener la morfología y el tamaño de las partículas se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en un TMP super gemelo Tecnai F20 con una emisión de campo de 0.1 nm en 200 KV, equipado con una cámara GATAN US 1000XP-P y un detector XMAX de instrumentos Oxford EDX. El software GATAN Digital Micrograph se utilizó para analizar las imágenes obtenidas.

Se efectuó una prueba de fisisorción de N₂ a 77 K para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados por el método de Brunauer Emmett Teller (BET) y Barrett, Joyner y Halenda (BJH) respectivamente. Para esto se empleó un equipo de fisisorción 3FLEX (Micrometrics), en un intervalo de presión relativa (P/Po) entre 0.0025 y 0.95. Se pesó previamente 0.2 g de material para cada fase en celdas de 9 mm fabricadas en vidrio de borosilicato por Micrometrics. Cada muestra se desgasificó en vacío a 60°C durante la noche previa al análisis en un equipo VapPrep061 también de Micrometrics para eliminar la humedad e impurezas de las muestras. El análisis de datos fue realizado con el Software 3FLEX V.3.02.

Los nanomateriales sintetizados de MnO₂ se sometieron a un Análisis Termogravimétrico (TGA) y una prueba de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con el fin de medir la descomposición térmica de los materiales en términos de la pérdida de peso del material. Para los ensayos se usó un equipo Discovery series TGA (TA Instruments). El análisis termogravimétrico inicio en 50°C, se dispuso una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 600°C con un flujo de

25 mL/min en atmosfera de aire. Para las pruebas de DSC se empleó un equipo DSC 250 (TA Instruments). El análisis se llevó a cabo desde 60°C hasta 450°C, con un tiempo de equilibrio inicial de 5 min, se manejó una rampa de calentamiento de 10°C/min y un flujo de 50mL/min de aire.

Los ensayos de ángulo de contacto se realizaron con el fin de estudiar el comportamiento hidrofóbico del MnO₂ en sus diferentes fases sobre el agua. Este estudio se realizó en un equipo DSA25E de Krüss. Para la preparación de la muestra fue necesario hacer una suspensión de agua Tipo I a 200 ppm de las partículas de MnO₂ que posteriormente se agitó con el ultrasonido por 5 min, después, en una plancha de calentamiento previamente precalentada a 60°C se colocaron los portaobjetos de vidrio donde se depositaron 3 gotas de las muestras, se esperó hasta que se evaporaran y así se continuó hasta formar una capa uniforme de los nanomateriales. Las medidas se realizaron dosificando 6µL de agua Tipo I que equivale a depositar una gota sobre la muestra para medir el ángulo de contacto.

2.3.2 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales funcionalizados.

Las técnicas de caracterización FTIR/ATR, TGA y ángulo de contacto para los nanomateriales funcionalizados se realizaron con la misma metodología como se hizo con los nanomateriales sintetizados.

2.3.3 Evaluación de estabilización de emulsiones.

El comportamiento reológico de las emulsiones se estudió en un reómetro de platos paralelos de 40 mm de platos paralelos MCR 302 Anton Paar. Las emulsiones fueron sometidas a una fuerza rotacional variando la velocidad de deformación entre 0.01 y 1000 s⁻¹. El procedimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente.

2.3.4 Ensayos de oxidación catalítica en asfaltenos de los materiales de MnO₂

En adición se decidió estudiar la oxidación catalítica de los materiales en asfaltenos se realizó una prueba de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), se empleó un equipo DSC 250 (TA Instruments). El análisis se llevó a cabo desde 25°C hasta 450°C, con un tiempo de equilibrio inicial de 5 min, se manejó una rampa de calentamiento de 10°C/min y un flujo de 25mL/min de aire. Se prepararon muestras con los materiales sintetizados y funcionalizados con APTES en tubos eppendorf, se agregaron 0.05 g de material y 200 µL de asfaltenos.

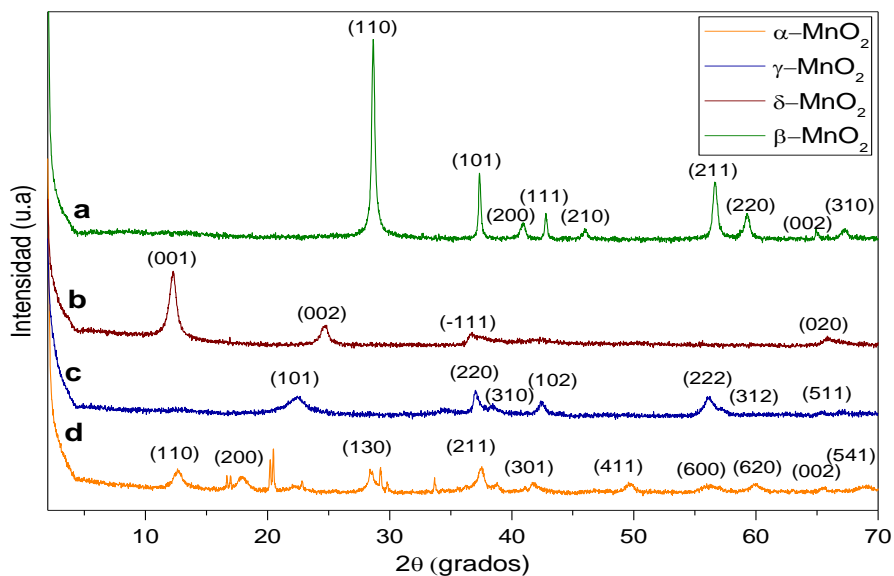
3. Resultados y discusión

3.1 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales de MnO₂

Los resultados de la prueba de DRX realizados a los nanomateriales obtenidos en la síntesis del MnO₂ en sus fases cristalinas α , β , γ y δ confirmaron la formación de las fases cristalinas que se sintetizaron.

Figura 5

Difractograma de los nanomateriales de MnO₂ en cada una de sus fases.



En la figura 5 (a) se evidencian los picos en 2θ : 28.67, 37.34, 41.02, 42.83, 46.12, 56.66, 59.35, 64.78, 67.25° atribuidos a β -MnO₂ (JCPDS 24-0735) que corresponden a los planos h, k, l (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310) respectivamente. La figura 5 (b) muestra los picos en 2θ : 12.26, 24.89, 36.91, 65.99° que confirman la formación de δ -MnO₂ (JCPDS 80-1098) que corresponden a los planos h, k, l (001), (002), (111), (020) respectivamente. En la figura 5 (c) se muestran los picos en 2θ : 22.19, 37.12, 38.60, 42.33, 56.16, 57.43, 65.49° atribuidos a γ -MnO₂ (JCPDS 14-0644) que corresponden a los planos h, k, l (101), (220), (310), (102), (222), (312), (511) respectivamente. En la figura 5 (d) se aprecian los picos en 2θ : 12.59, 17.92, 28.56, 37.51, 41.85, 49.69, 55.84, 59.13, 65.44, 69.23° que confirman la formación de α -MnO₂ (JCPDS 44-0141) que corresponden a los planos h, k, l (110), (200), (130), (211), (301), (411), (600), (620), (002), (541) respectivamente.

La figura A1 presenta los espectros infrarrojos de los nanomateriales obtenidos durante la síntesis (ver Anexo A). En general se pueden apreciar los picos en el rango 3200-3600 cm⁻¹, asignados a la vibración de la molécula de H₂O y OH⁻ en la estructura (Zhao, Tao, Liang, & Chen, Facile Synthesis of Nanoporous γ -MnO₂ Structures and Their Application in Rechargeable Li-Ion Batteries, 2008); los picos en 1600 cm⁻¹, que se asigna la vibración de flexión del H₂O y OH⁻ estos corresponden al grupo hidroxilo que existe en los materiales sintetizados (Zhao, Yang, Zhang, Chen, & Wang, 2010). Los picos en el rango 450-720 cm⁻¹ corresponden con las vibraciones de los enlaces Mn-O y Mn-O-Mn (Zhao, Yang, Zhang, Chen, & Wang, 2010) (Yang, Wang, Dai, & Chen, 2005). Los resultados indicaron que la cantidad de O-H para α y δ -MnO₂ fue más grande que en las otras fases, la observación de estas vibraciones indica la presencia de moléculas de agua adsorbidas en las muestras.

Las imágenes TEM muestran la morfología de las partículas de MnO₂. En la figura 6 (a) y (b) se evidencia que las nanopartículas son de tipo nanocubes para α -MnO₂ y δ -MnO₂ respectivamente, α -MnO₂ tiene una longitud de 58.1 ± 6 nm, en cambio δ -MnO₂ tiene tamaños de partícula más grandes ya que estos se encuentran en 82.3 ± 10 nm. Las partículas son de tipo nanorods para β -MnO₂ y γ -MnO₂ como se muestra en la figura 7 (a) y (b), β -MnO₂ tiene un diámetro de 82.5 ± 9 nm y el largo 1174.8 ± 66 nm, a comparación de γ -MnO₂ que posee un tamaño de partícula menor: diámetro de 22.4 ± 3 nm y 369.2 ± 36 nm de largo.

Figura 6

Micrografías TEM de los materiales sintetizados. a) α -MnO₂ b) δ -MnO₂

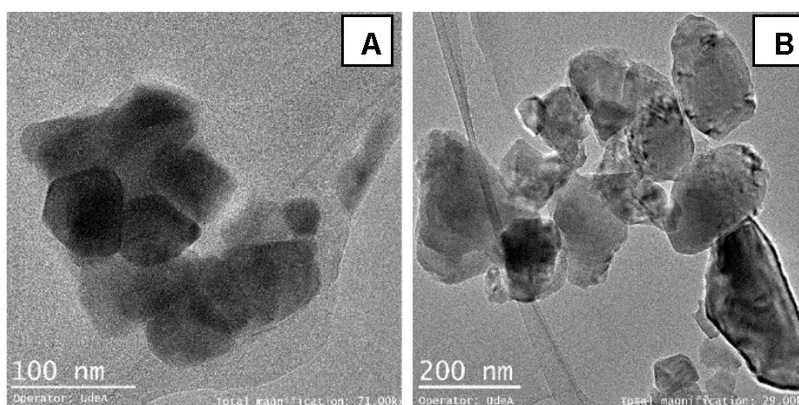
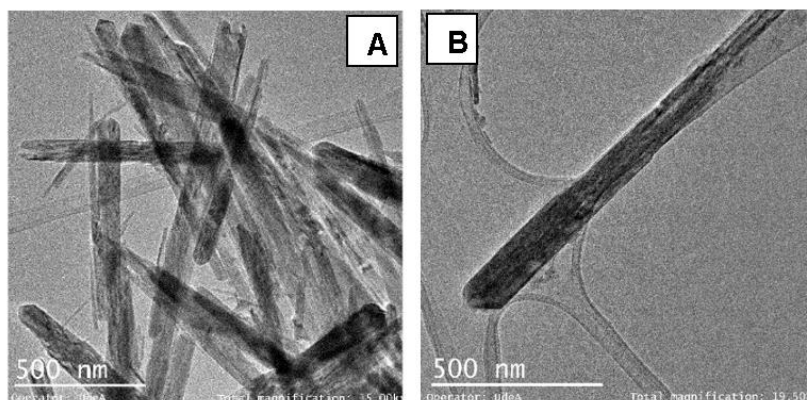


Figura 7

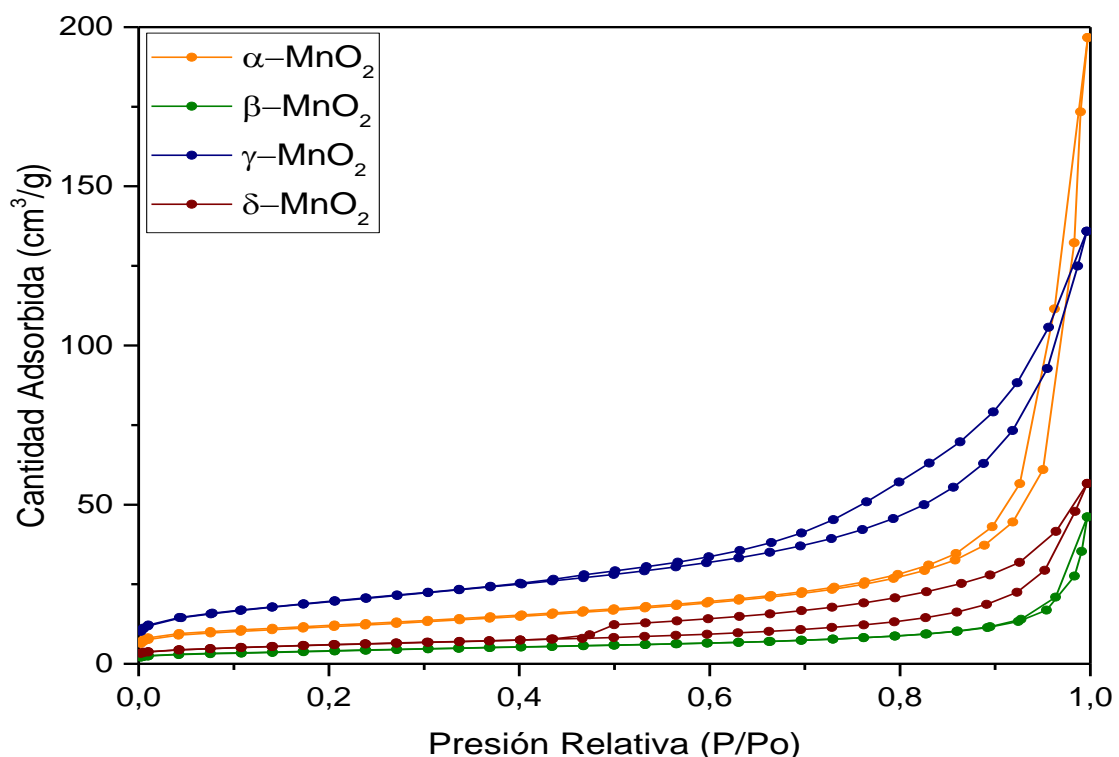
Micrografías TEM de los materiales sintetizados. a) β -MnO₂ b) γ -MnO₂



La figura 8 muestra las isotermas de fisisorción de adsorción y desorción de N₂ correspondientes a α , β , γ y δ MnO₂. Aparentemente, todos los materiales presentan isotermas de tipo II, según la clasificación de la IUPAC (Thommes, y otros, 2015), las cuales pueden corresponder tanto a materiales mesoporosos, como no porosos. Las isotermas de α , β y γ -MnO₂ presentan una histéresis tipo H4 y δ MnO₂ presenta histéresis tipo H3. La presencia de estos ciclos de histéresis y la forma de las isotermas indica que se trata de materiales con mesoporos en forma de láminas. Sin embargo, en las micrografías obtenidas por TEM (Figuras 6 y 7) no se observa la presencia de poros. Por lo tanto, la histéresis puede corresponder a espacios intrapartícula, con lo cual, la forma de las isotermas corrobora que los materiales son no porosos.

Figura 8

Isotermas de adsorción y desorción de N₂ para α , β , γ y δ -MnO₂



En la tabla 2 se encuentran los valores de área superficial para cada uno de los materiales sintetizados. Los resultados muestran que α y γ -MnO₂ obtuvieron las mayores áreas superficiales,

lo cual se debe a que son los que poseen el menor tamaño de partícula, según lo observado en las micrografías TEM (ver figuras 5 y 6).

Tabla 2

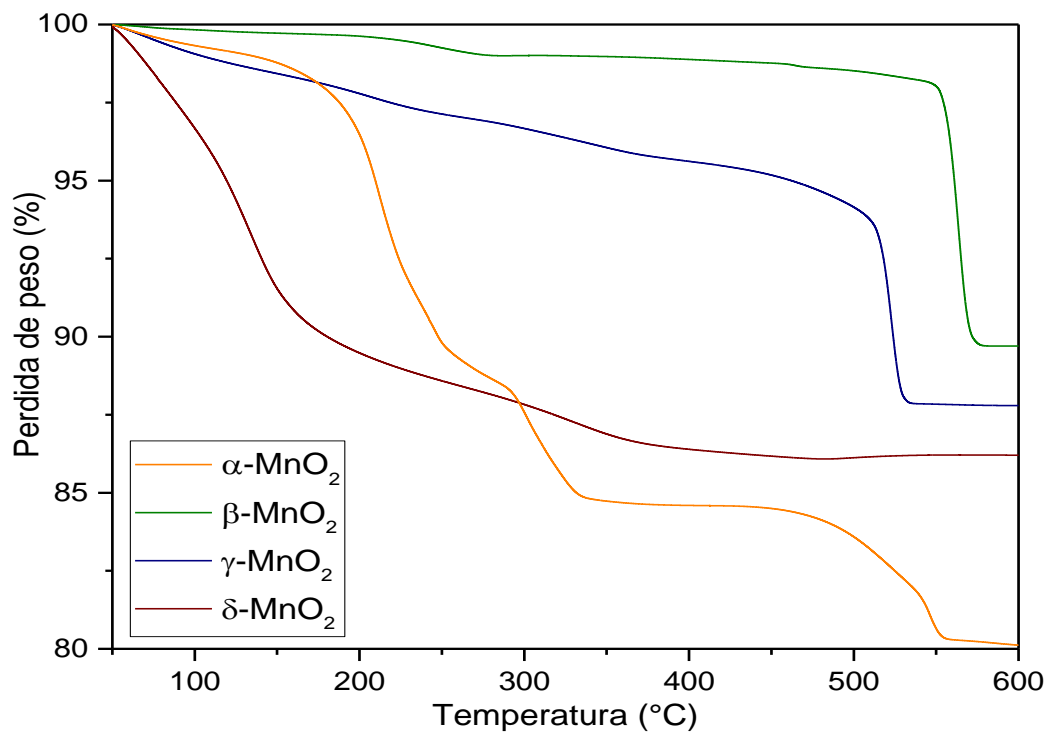
Área superficial de α , β , γ y δ -MnO₂

Material	Área superficial (m²/g)
α -MnO ₂	40.8
β -MnO ₂	14.9
γ -MnO ₂	69.8
δ -MnO ₂	21.4

El análisis Termogravimétrico para los nanomateriales sintetizados se muestra en la figura 9, donde se observan las cuatro curvas correspondientes a las fases del MnO₂, la pérdida de peso de los materiales se presenta en tres etapas (ver anexo B): la primera ocurre entre los 50°C y 235°C atribuida a la pérdida de agua adsorbida física y químicamente. La segunda etapa presenta una pérdida de peso debido a la desorción de oxígeno activo en la superficie entre los 235°C y 350°C. Finalmente, la pérdida de peso que se presenta desde los 400°C se asigna a la reducción de manganeso de Mn⁺⁴ a Mn⁺³, de acuerdo con la reacción $2\text{MnO}_{2(g)} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_{3(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$ (Jia, Zhang, & Chen, 2016).

Figura 9

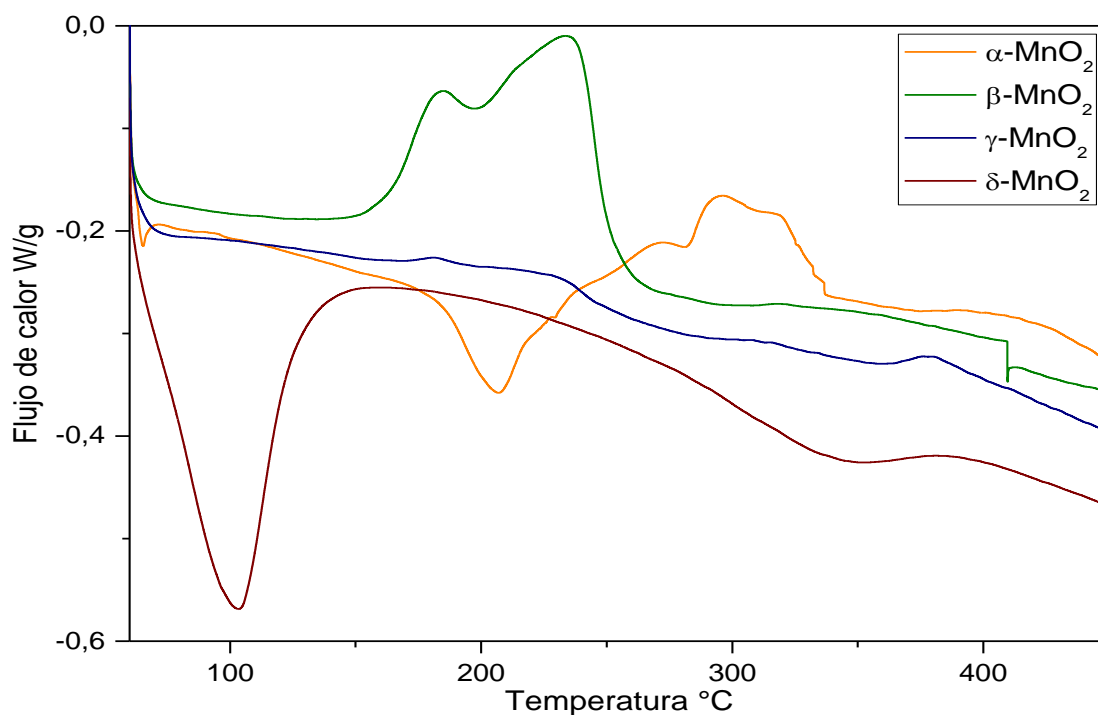
Termograma TGA de los nanomateriales de las fases sintetizadas de MnO_2



El termograma de DSC de la figura 10 muestra que para $\alpha\text{-MnO}_2$ aparece un pico endotérmico en 210° C y un pico exotérmico entre 250-340°C. En $\beta\text{-MnO}_2$ alrededor de los 150-250°C se encuentra un pico exotérmico. En $\gamma\text{-MnO}_2$ aparece un pequeño pico exotérmico entre 360-400°C. $\delta\text{-MnO}_2$ tiene un pico endotérmico aproximadamente en los 100°C. Esto se atribuye al agua adsorbida y unida químicamente a la muestra.

Figura 10

Termograma DSC de los nanomateriales de las fases sintetizadas de MnO₂



El comportamiento hidrofóbico de los nanomateriales de MnO₂ para cada fase se estudió por medio de una prueba de ángulo de contacto, las imágenes de dicha técnica de caracterización se presentan en la figura C1 (ver anexo C), de acuerdo con esto, los resultados del ángulo de contacto de α , β , γ y δ -MnO₂ son 32°, 26.1°, 20.9° y 37.5° respectivamente. δ -MnO₂ es la fase más hidrofóbica y γ -MnO₂ la menos hidrofóbica. Anteriormente con los resultados de TEM se determinó la morfología de los nanomateriales de esto se concluye que las partículas más hidrofóbicas tienen correlación con su morfología, ya que α -MnO₂ y δ -MnO₂ son de tipo nanocubes en cambio β -MnO₂ y γ -MnO₂ son nanorods. Así mismo, los resultados de TGA mostraron que α -MnO₂ y δ -MnO₂ fueron los materiales que perdieron más peso en la primera etapa atribuida a la pérdida de agua adsorbida física y químicamente, lo que se observó en los espectros

FT-IR que para estas fases la vibración de OH fue mucho mayor, esto representa las moléculas de agua en la muestra.

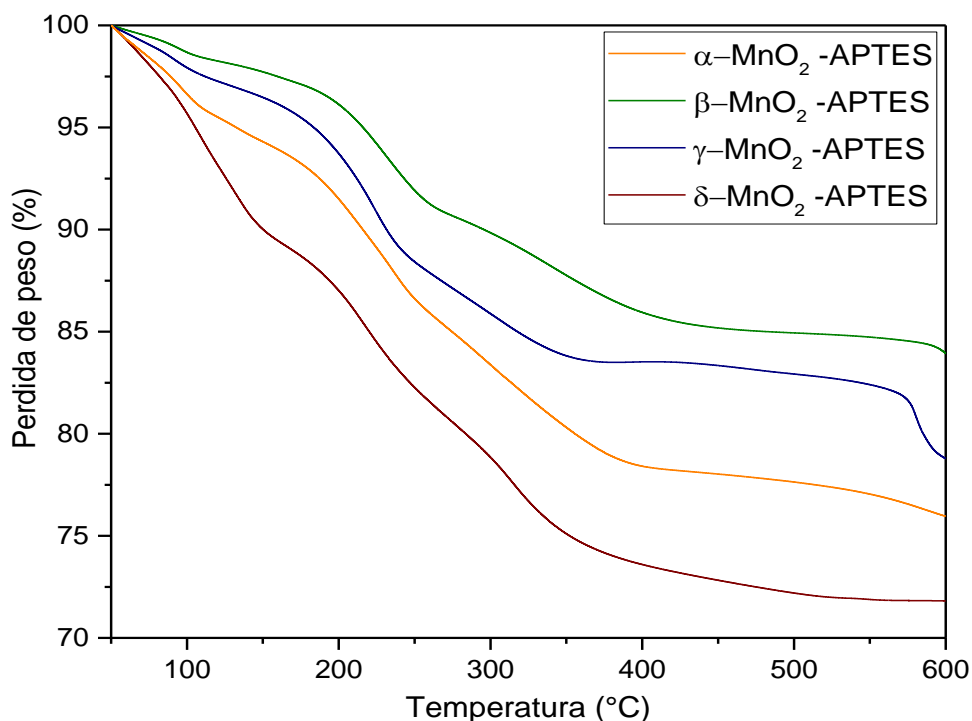
3.2 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales funcionalizados de MnO₂

Los espectros infrarrojos del MnO₂ en sus fases α , β , γ y δ funcionalizados con APTES se presentan en la figura A2 (ver Anexo A). El APTES tiene cadenas carbonadas las cuales se manifiestan en los espectros con las vibraciones de sus enlaces en los rangos 2950-2850 cm⁻¹, también alrededor del rango 1600 cm⁻¹ se presenta el enlace N-H y entre los 800 – 1300 cm⁻¹ se muestran las vibraciones para los grupos Si-O (Maity, Chandrasekharan, Feng, & Jun, 2010) (Kemp, 1991). Con estos resultados se verificó que el APTES si fue adherido a la superficie de los nanomateriales de MnO₂.

El análisis Termogravimétrico para los nanomateriales funcionalizados con APTES se muestra en la figura 10, allí se observan las cuatro curvas correspondientes a las fases del MnO₂, la pérdida de peso de los materiales se presenta en tres etapas (ver anexo B): La primera etapa ocurre entre los 50- 220°C que corresponde a la pérdida de agua adsorbida física y químicamente, en la segunda etapa los materiales pierden peso después de los 220°C debido a la descomposición térmica del APTES ya que el punto de ebullición del APTES es 217°C, las fases que más perdieron peso en esta etapa fueron α y δ -MnO₂ dada la interacción del APTES con los grupos hidroxilo, estas fases tienen mayor presencia de grupos hidroxilo como se observa en los resultados de FT-IR. La tercera etapa ocurre después de los 350-600°C y se debe a la reducción del manganeso Mn⁺⁴ a Mn⁺³, de acuerdo con la reacción $2\text{MnO}_{2(g)} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_{3(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$ (Thommes, y otros, 2015).

Figura 11

Termograma TGA de los nanomateriales funcionalizados de MnO₂



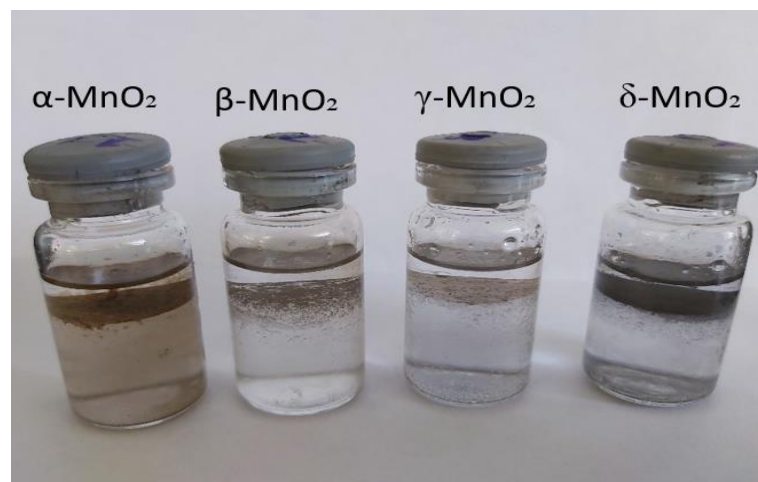
El comportamiento hidrofóbico de los nanomateriales tipo Janus de MnO₂ para cada fase se estudió por medio de una prueba de ángulo de contacto, las imágenes de dicha técnica de caracterización se presentan en la figura C2 (ver anexo C), de acuerdo con esto, los resultados del ángulo de contacto de α, β, γ y δ-MnO₂ son 70.2°, 34.6°, 34.2° y 47.2° respectivamente. α-MnO₂ es la fase más hidrofóbica y γ-MnO₂ la menos hidrofóbica. Según los resultados de ángulo de contacto de los nanomateriales sintetizados, podemos concluir que la incorporación del agente funcionalizador (APTES) cambia las características de la superficie de estos nanomateriales, ya que le da un carácter más hidrofóbico debido a su interacción con los grupos hidroxilo superficiales de los nanomateriales de MnO₂. Además, α-MnO₂ tiene mayor presencia de grupos hidroxilo en la superficie y tiene una morfología tipo nanocubo de menor tamaño que δ-MnO₂, es por esta razón que α-MnO₂ presenta un mayor ángulo de contacto que las demás fases del MnO₂.

3.3 Caracterización de las emulsiones

En la figura 12, se encuentra la fotografía de las emulsiones preparadas con los nanomateriales tipo Janus de MnO_2 , de acuerdo con esta imagen las emulsiones no se estabilizaron; a pesar de esto los nanomateriales tienen un comportamiento interesante ya que estos quedaron suspendidos en la interfase agua/ heptano.

Figura 12

Fotografía de las emulsiones agua/heptano de los nanomateriales tipo Janus



En la figura D1 y D2 (ver anexo D), se presenta el perfil reológico viscosidad contra velocidad de corte de las emulsiones formadas con los nanomateriales sintetizados y tipo Janus de MnO_2 , de acuerdo con esto todos los fluidos son no newtonianos, ya que tienen un comportamiento pseudoplástico, es decir, la viscosidad disminuye conforme aumenta la velocidad de corte, esto indica una ruptura continua o reorganización en la estructura del sistema, debido a la presencia de partículas; se observó que la viscosidad aumentó de la siguiente manera $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \delta\text{-MnO}_2$.

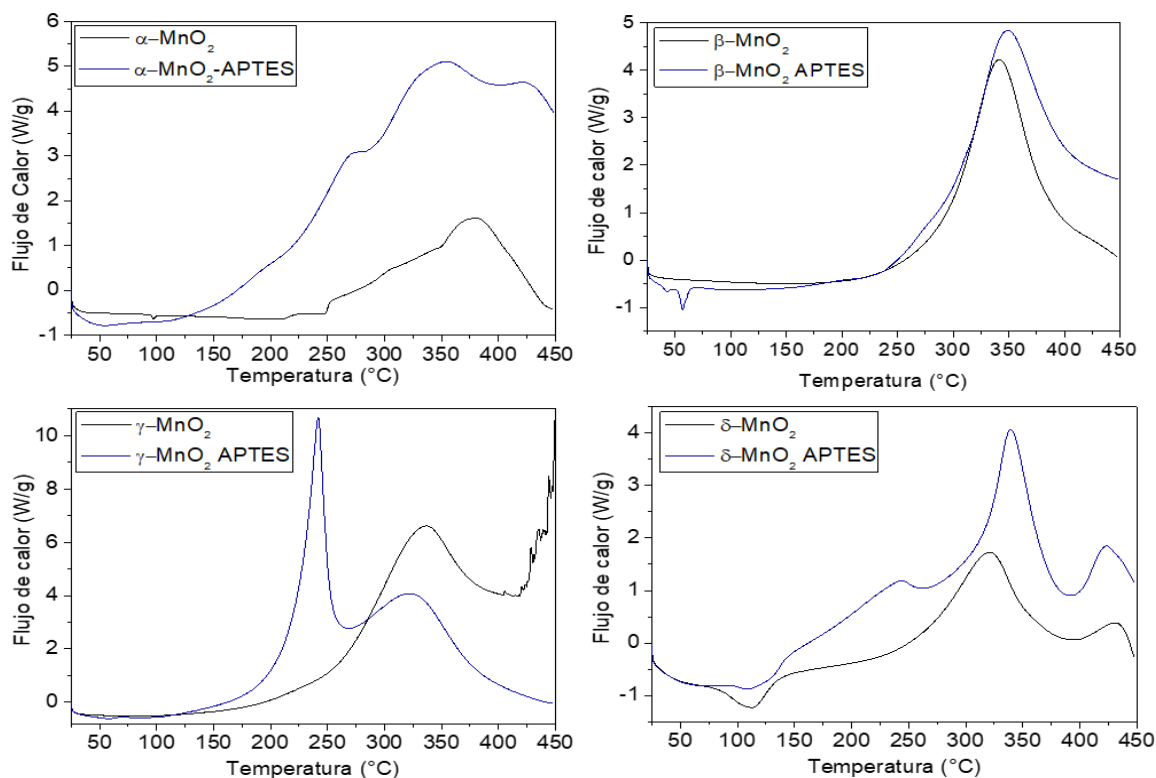
3.4 Ensayos de oxidación catalítica en asfaltenos de los materiales de MnO_2

En adición, se realizaron ensayos de oxidación catalítica en asfaltenos con los nanomateriales de MnO_2 que se sintetizaron y tipo Janus. En la figura 14 se presentan los ensayos de oxidación catalítica de los nanomateriales, la oxidación catalítica de los asfaltenos es promovida por todos

los nanomateriales sintetizados y tipo Janus en todas sus fases α , β , γ y δ -MnO₂, sin embargo, en α , β y δ -MnO₂ tipo Janus esta oxidación es mayor ya que los picos para estos nanomateriales son más grandes, es decir que tienen mayor exotermicidad lo que indica que liberan más calor, en cambio γ -MnO₂ sintetizada fomenta la oxidación catalítica de los asfaltenos en mayor medida.

Figura 13

Ensayos DSC de oxidación catalítica de los nanomateriales de MnO₂ sintetizados y tipo Janus



4. Conclusiones

Se sintetizaron nanomateriales de MnO₂ en sus fases α , β , γ y δ con dos tipos de morfología, *nanocubes* para α y δ y *nanorods* para β y γ ; así mismo, los nanomateriales tipo *nanocubes* adsorbieron más agua ya que estos perdieron más peso como lo muestra el análisis TGA, esto a causa de la presencia de grupos hidroxilo como se evidenció en los espectros FT-IR comparado

con los de tipo *nanorods*. También α y δ -MnO₂ presentaron un ángulo de contacto mayor a diferencia de β y γ -MnO₂, esto se debe a la morfología de los nanomateriales.

Se obtuvieron nanomateriales de MnO₂ de diferentes fases funcionalizadas mediante el método Pickering, con APTES. Estos nanomateriales tipo Janus mejoraron sus propiedades hidrofóbicas gracias a la interacción del agente funcionalizante con los grupos hidroxilo de los nanomateriales, por esa razón α y δ -MnO₂ son los nanomateriales más hidrofóbicos y β y γ -MnO₂ los menos hidrofóbicos.

Se demostró que los nanomateriales sintetizados y tipo Janus de MnO₂ en sus diferentes fases cristalinas no estabilizan emulsiones, pero los nanomateriales funcionalizados con APTES tienen un comportamiento interesante pues todos los nanomateriales quedaron en la interface agua/heptano. Por otro lado, se comprobó que los fluidos de todas las fases α , β , γ y δ -MnO₂ tanto sintetizados como tipo Janus presentan un comportamiento reológico de tipo pseudoplástico debido a la presencia de partículas y variación de tamaño de estas permitiendo su apilamiento.

Referencias bibliográficas

- Aveyard, R., Binks, B. P., & Clint, J. H. (2003). Emulsions Stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 503-546.
- Ayatollahi, S. (2012). *Nanotechnology-Assisted EOR Techniques: New Solutions to Old Challenges*. Shiraz: Chemical and Petroleum Engineering.
- Barahona, B. S. (s.f.). *Funcionalización de materiales Nanocarbonosos con Polietilenimina*. Cantabria: Escuela Tecnica superior de Ingenieros Industriales y de telecomunicación .
- Bermúdez Martínez, S., & Gonzáles Meneses, P. (2017). *Exploración en la Fabricación de Nanopartículas Janus con diferentes parámetros de funcionalización probadas como agente estabilizador en un sistema de emulsión*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Betancer, S., Carrasco, F., Franco, C. A., & Cortes, F. B. (2018). Development of composite Materials Based on the Interaction between Nanoparticles and Surfactants for Application on Chemical Enhanced Oil Recovery. *Materials and Interfaces*, 2-39.
- Binks, B. P., & Lumsdon, S. O. (2000). Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. *Journal Homepage*, 2959-2967.
- Bryson, K. C. (2016). *Controlling the Assembly of Nanoparticles in Polymer Blends*. Amherst: University of Massachusetts Amherst.
- Cadena Caicedo, A. J. (2014). *Caracterización y comparación estructural de asfaltenos del campo colorado, COL-59 y COL-25*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Cao, G., Su, L., Zhang, X., & Li, H. (2010). Hydrothermal synthesis and catalytic properties of α - and β -MnO₂ nanorods. *Materials Research Bulletin*, 425-428.

- Charles, M., & Swett, E. (1923). The theory of emulsification, V. *Chemical Technology and Analysis of Oils*, 501-519.
- Cheraghian, G., & Hendraningrat, L. (2015). A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part B: effects of nanoparticles on flooding. *Int. Nano Lett*, 1-10.
- Deng, B., Huang, H., & Yu, R. (2015). Synthesis of Manganese Oxides Nanowires by a Facile Hydrothermal Method. *Integrated Ferroelectrics*, 38-45.
- Destribats, M., Gineste, S., Laurichesse, E., Tanner, H., Leal-Calderon, F., Héroguez, V., & Schmitt, V. (2014). Pickering Emulsions: What Are the Main Parameters Determining the Emulsion Type and Interfacial Properties? *Langmuir*, 9313-9326.
- Fernandez Rodriguez, M. A., Rodriguez- Valverde, M. A., Cabrerizo Vilchez, M. A., & Fidalgo Alvarez, R. (2015). Surface activity of Janus particles adsorbed at fluid-fluid interfaces: Theoretical and experimental aspects. *Advances in Colloid and Interface Science*, 240-254.
- Ibarz, A., Cánobas, B., & Gustavo, V. (2005). *Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos*. Madrid: Mundi-Prensa.
- Jia, J., Zhang, P., & Chen, L. (2016). The effect of morphology of α -MnO₂ on catalytic decomposition of gaseous ozone. *Catalysis Science & Technology*, 1-7.
- Kemp, W. (1991). *Organic Spectroscopy* (Third ed.). Edinburgh: British Library.
- Liang, S., Teng, F., Bulgan, G., Zong, R., & Zhu, Y. (2008). Effect of Phase Structure of MnO₂ Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation. *J. Phys. Chem*, 5307-5315.
- Madiedo, J., Bower, C., Mackley, M., & Gallegos, C. (1997). Reología de emulsiones estabilizadas por biopolímeros. *Grasas y Aceites*, 48, 405-410.

- Maity, D., Chandrasekharan, P., Feng, S.-S., & Jun, D. (2010). *Synthesis and Studies of APTES Functionalized Magnetite Nanoparticles*. Singapore: Department of Materials Science and Engineering.
- Mercado Ortega, M. L. (2015). *Obtención y caracterización de una emulsión acrílica para su uso en la fabricación de recubrimiento para madera*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia .
- Pal, R., & Rhodes, E. (1989). Viscosity/ Concentration Relationships for Emulsions. *Journal of Rheology*, 33(7), 1021-1045.
- Perro, A., Meunier, F., Schmitt, V., & Ravaine, S. (2009). Production of large quantities of "Janus" nanoparticles using wax-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 57-62.
- Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Geology, Mineralogy, and Human Welfare.*, 3447-3454.
- Saidur, R., Leong, K. Y., & Mohammad, H. A. (2011). A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1646-1668.
- Songping, M., Ting, P., Fan, W., Minxiang, Z., Dali, H., Lecheng, Z., . . . Zhengdong, C. (2019). Facile one-step microwave-assisted modification of kaolinite and performance evaluation of pickering emulsion stabilization for oil recovery application. *Journal of Environmental Management*, 257-262.
- St'astný, M., Stengl, V., Henych, J., Tolasz, J., Vomacka, P., & Ederer, J. (2015). Mesoporous manganese oxide for the degradation of organophosphates pesticides. *Springer Science+Business*, 2634-2642.

- Sun, X., Zhang, Y., Chen, G., & Gai, Z. (2017). Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress. *Energies*, 2-33.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Technical Report*, 1051-1069.
- Wakeel, S., Tawil, R., Abuzeid, H., Abdel-Ghany, A., & Hashem, A. (2017). Synthesis and structural properties of MnO₂ as adsorbent for the removal of lead (Pb²⁺) from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 95-103.
- Wang, X., & Li, Y. (2003). Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods. *Wiley-VCH Verlag*, 300-3006.
- Yang, R., Wang, Z., Dai, L., & Chen, L. (2005). Synthesis and characterization of single-crystalline nanorods of α -MnO₂ and γ -MnOOH. *Materials Chemistry and Physics*, 149-153.
- Zhang, J., Jin, J., & Zhao, H. (2009). Surface-Initiated Free Radical Polymerization at the Liquid-Liquid Interface: A One-Step Approach for the Synthesis of Amphiphilic Janus Silica Particles. *Langmuir*, 6431-6437.
- Zhao, D., Yang, X., Zhang, H., Chen, C., & Wang, X. (2010). Effect of environmental conditions on Pb(II) adsorption on β -MnO₂. *Chemical Engineering Journal*, 49-55.
- Zhao, J., Tao, Z., Liang, J., & Chen, J. (2008). Facile Synthesis of Nanoporous γ -MnO₂ Structures and Their Application in Rechargeable Li-Ion Batteries. *Crystal Growth & Design*, 2799-28805.

Zheng, D., Sun, S., Fan, W., Yu, H., Fan, C., Cao, G., . . . Song, X. (2005). One- Step Preparation of Single-Crystalline β - MnO₂ Nanotubes. *J. Phys. Chem*, 16439-16443.

Apéndices

Apéndice A. Resultados de la espectroscopía infrarroja FTIR-ATR

En este anexo se muestran los resultados obtenidos de los espectros infrarrojo de las síntesis de los nanomateriales de MnO₂ en sus fases α , β , γ y δ y su respectiva funcionalización con APTES para obtener los nanomateriales tipo Janus. Así mismo, se muestra un análisis de las frecuencias obtenidas.

Los espectros infrarrojos del MnO₂ en sus fases α , β , γ y δ obtenidos durante la síntesis se presentan en la figura A1 y en la tabla A1 se encuentran los grupos funcionales y sus respectivas longitudes de onda características de la adsorción infrarroja de los nanomateriales. En el rango 3200-3600 cm⁻¹ se da un estiramiento asignado al O-H, debido al hidrogeno intermolecular enlazado (Kemp, 1991), también se presentan un pico en el rango 1600-1200 cm⁻¹ atribuidos a la vibración de flexión de H₂O y OH⁻, estos corresponden al grupo hidroxilo que existe en los materiales sintetizados (Zhao, Yang, Zhang, Chen, & Wang, 2010). Los picos en el rango 450-720 cm⁻¹ corresponden con las vibraciones de los enlaces Mn-O y Mn-O-Mn (Zhao, Yang, Zhang, Chen, & Wang, 2010) (Yang, Wang, Dai, & Chen, 2005) (Liang, Teng, Bulgan, Zong, & Zhu, 2008).

Tabla A1.

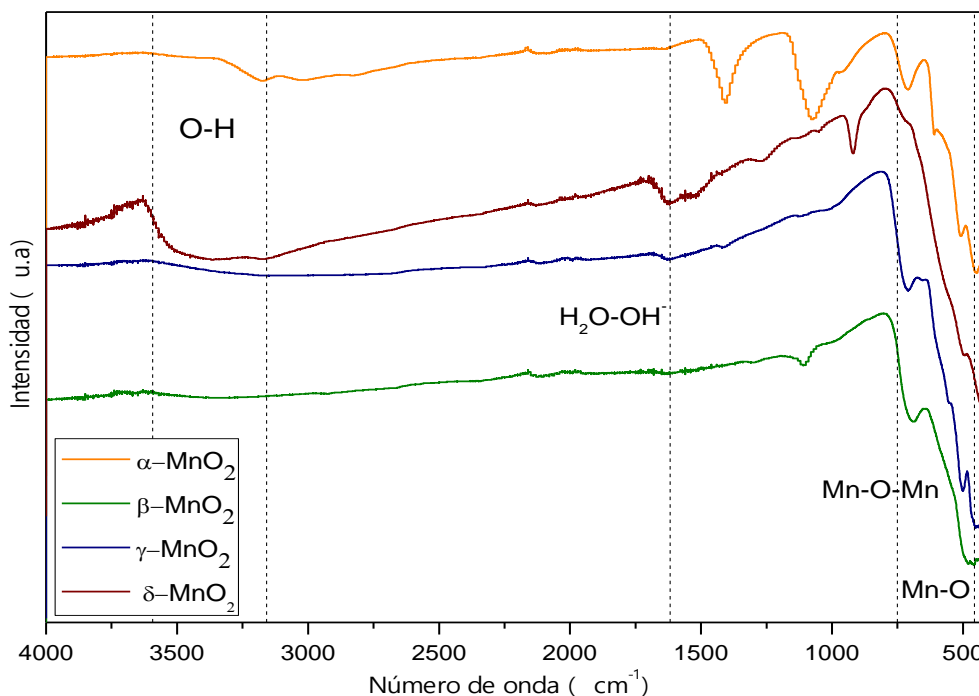
Frecuencias características de la absorción infrarroja de los materiales sintetizados de MnO₂

Grupos Funcionales	Longitud de onda cm⁻¹
O-H Hidrogeno molecular enlazado Estiramiento	3600-3200
H ₂ O – OH ⁻ Vibración de flexión	1600
Mn-O y Mn-O-Mn Vibración de estiramiento	750-450

Los resultados indicaron que la cantidad de O-H para α y δ -MnO₂ fue más grande que para las otras fases, la observación de estas vibraciones indica la presencia de moléculas de agua adsorbidas en las muestras.

Figura A1

Espectro FT-IR de los materiales sintetizados de MnO₂



Los espectros infrarrojos del MnO₂ en sus fases α , β , γ y δ obtenidos después de la funcionalización de los nanomateriales se presentan en la figura A2 y en la tabla A2 se encuentran los grupos funcionales y sus respectivas longitudes de onda características de la adsorción infrarroja de los nanomateriales. El APTES tiene cadenas carbonadas las cuales se manifiestan en los espectros con las vibraciones de sus enlaces en los rangos 2950-2850 cm⁻¹, también alrededor del rango 1600 cm⁻¹ se presenta el enlace NH y entre los 800 – 1300 cm⁻¹ se muestran las vibraciones para los grupos Si-O (Maity, Chandrasekharan, Feng, & Jun, 2010) (Kemp, 1991).

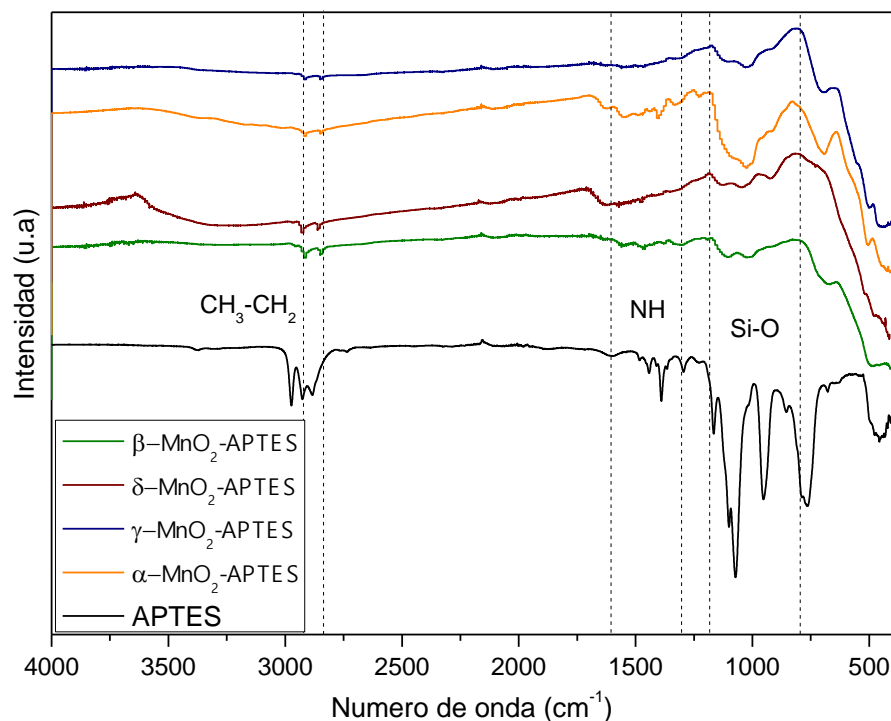
Tabla A2.

Frecuencias características de la absorción infrarroja de los materiales funcionalizados de MnO₂ con APTES

Grupos Funcionales	Longitud de onda cm ⁻¹
CH ₃ – CH ₂	2950-2850
NH	1600-1200
Si-O	800-1300

Figura A2

Espectro FT-IR de los materiales funcionalizados de MnO₂ con APTES



De acuerdo con los resultados de la espectroscopia infrarroja de la figura A1 y A2 se observó que los materiales sintetizados de MnO₂ posiblemente fueron funcionalizados con APTES ya que los materiales tipo Janus en sus diferentes fases presentan grupos CH₂-CH₃, silanol y amino presente en el agente funcionalizador (APTES).

Apéndice B. Resultados de análisis termogravimétrico

En este anexo se presentan los resultados del análisis termogravimétrico para los materiales que fueron sintetizados, así mismo los materiales funcionalizados con MnO₂. También se evidencia un análisis de los resultados y se exhibe una gráfica con la comparación de estos materiales sintetizados y funcionalizados para cada fase del MnO₂.

Los resultados de esta prueba para los nanomateriales sintetizados en cada fase muestran que la pérdida de peso se presentó en tres etapas como se observa en la tabla B1. En la primera etapa la pérdida de peso se debe a la pérdida de agua adsorbida física y químicamente, la segunda etapa presenta una pérdida de peso debido a la desorción de oxígeno activo en la superficie, finalmente la mayor pérdida de peso que se presentó se asigna a la reducción de manganeso de Mn⁺⁴ a Mn⁺³, de acuerdo con la reacción $2\text{MnO}_{2(g)} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_{3(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$ (Wakeel, Tawil, Abuzeid, Abdel-Ghany, & Hashem, 2017).

Tabla B1

Resultados de TGA de las pérdidas de peso de los nanomateriales sintetizados

Fases	Temperatura °C/ %Pérdida de peso		
	Agua adsorbida física y químicamente	Desorción de oxígeno activo en la superficie	Reducción del manganeso de Mn ⁺⁴ a Mn ⁺³
α-MnO₂	50-221.75°C 9.42%	221.75-350.44°C 17.31%	350.44- 600°C 21.81%
β-MnO₂	50-178.44°C 0.77%	178.44-349.82°C 1.47%	349.82-600°C 10.70%
γ-MnO₂	50-234.14°C 4.13%	234.14-365.16°C 5.52%	365.16-600°C 13.49%
δ-MnO₂	50-153.53°C 11.04%	153.53-347.18°C 15.27%	347.18-600°C 15.98%

Para los materiales funcionalizados con APTES esta pérdida de peso se dio en tres etapas como lo describe la tabla B2. La primera etapa corresponde a la pérdida de agua adsorbida física y

químicamente, en la segunda etapa los materiales pierden peso después de los 220°C debido a la presencia de APTES en los nanomateriales y la tercera etapa a la reducción del manganeso Mn⁺⁴ a Mn⁺³, de acuerdo con la reacción $2\text{MnO}_{2(g)} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_{3(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$ (Wakeel, Tawil, Abuzeid, Abdel-Ghany, & Hashem, 2017).

Tabla B2

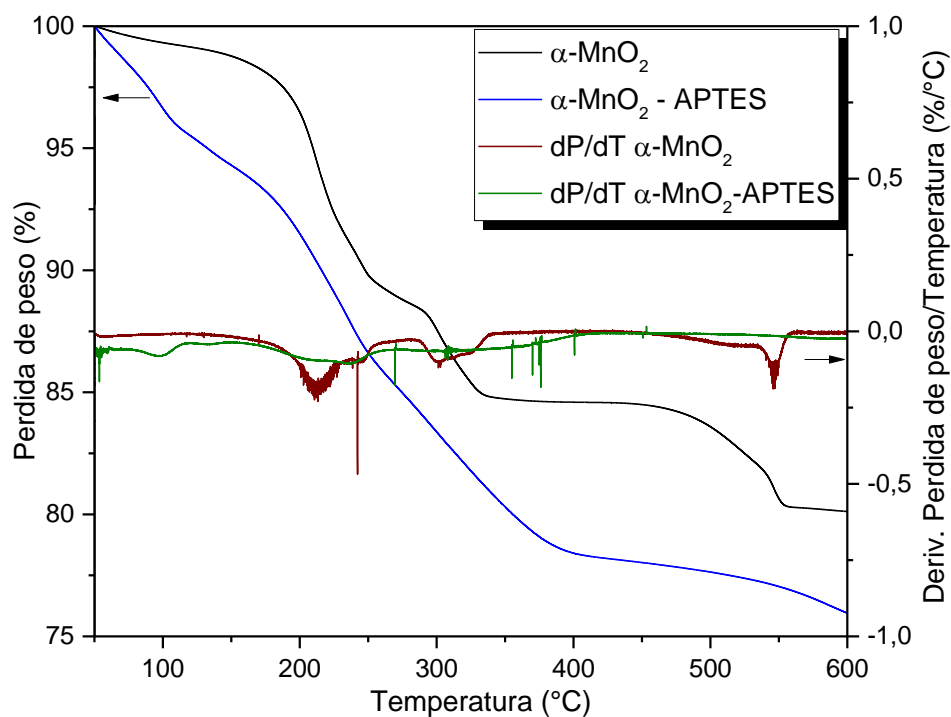
Resultados de TGA de las pérdidas de peso de los nanomateriales funcionalizados con APTES

Fases	Temperatura °C/ %Pérdida de peso		
	Agua adsorbida física y químicamente	Descomposición del APTES	Reducción del manganeso de Mn ⁺⁴ a Mn ⁺³
α-MnO₂	50-232.56°C 13.04%	232.56-351.61°C 21.02%	351.61-600°C 25.23%
β-MnO₂	50-230.96°C 6.95%	230.96-360.92°C 13.25%	360.92-600°C 16.68%
γ-MnO₂	50-224.58°C 10.22%	224.58-327.06°C 16.45%	327.06-600°C 22.20%
δ-MnO₂	50-217.67°C 16.77%	217.67-316.84°C 24.44%	316.84 -600°C 29.90%

En la figura B1 se encuentran las curvas de α-MnO₂ de los materiales sintetizados y funcionalizados con la respectiva derivada de pérdida de peso, α-MnO₂ funcionalizado adsorbe más agua comparado con los nanomateriales sintetizados, debido a que la primera pérdida de peso que se presentó en el material funcionalizado y sintetizado fue 13.04% y 9.42% respectivamente.

Figura B1

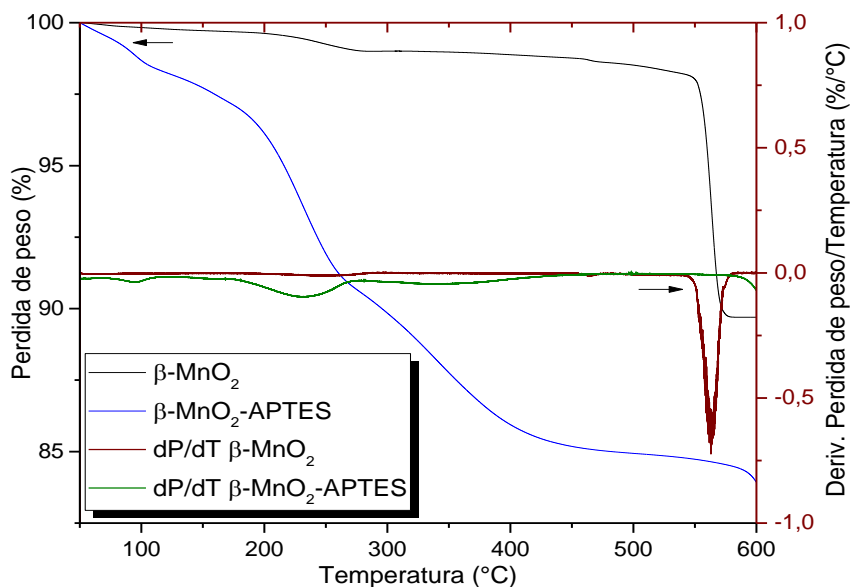
Termograma de α -MnO₂ sintetizado y funcionalizado



Los nanomateriales de β -MnO₂ sintetizados y funcionalizados se presentan en la figura B2, los materiales que fueron funcionalizados adsorben más agua que los sintetizados, la pérdida de peso en los materiales funcionalizados fue de 6.95% y en los sintetizados fue de 0.77%.

Figura B2

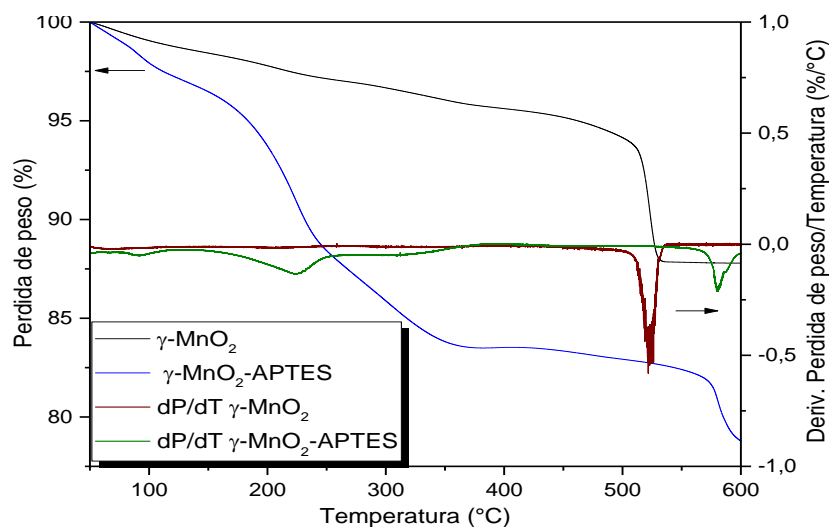
Termograma de β -MnO₂ sintetizado y funcionalizado



Los resultados de este análisis de los nanomateriales de γ -MnO₂ se presentan en la figura B3, la pérdida de peso respecto al agua adsorbida de los materiales fue mayor para el material que fue funcionalizado contrastado con el material sintetizado, esa pérdida de peso fue de 10.22% y 4.13% respectivamente.

Figura B3

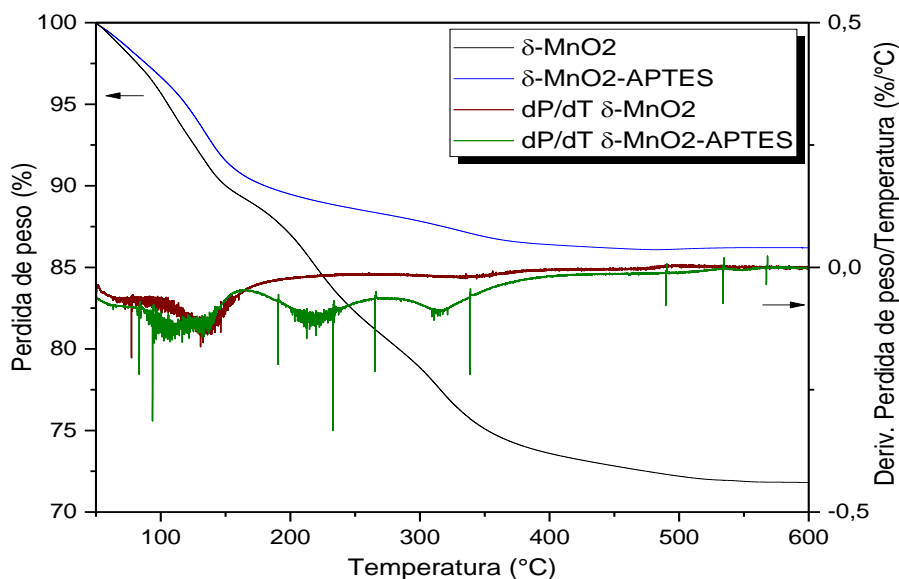
Termograma de γ -MnO₂ sintetizado y funcionalizado



En la figura B4 se encuentran las curvas de δ -MnO₂ de los materiales sintetizados y funcionalizados con la respectiva derivada de pérdida de peso, δ -MnO₂ funcionalizado adsorbe más agua comparado con los nanomateriales sintetizados, debido a que la primera pérdida de peso que se presentó en el material sintetizado y funcionalizado fue 11.04% y 16.77% respectivamente.

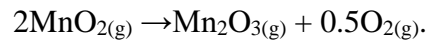
Figura B4

Termograma de δ -MnO₂ sintetizado y funcionalizado



De acuerdo con los resultados de este análisis para los nanomateriales sintetizados y los datos obtenidos presentados en la tabla B1, la pérdida de peso que se presentó en la primera etapa entre 50–235 °C y en la segunda etapa entre 235-350°C que corresponde al agua adsorbida física y químicamente de los materiales y a la desorción del oxígeno activo en la superficie, estas pérdidas de peso decrecen de la siguiente manera δ - < α - < γ - < β -MnO₂ y α - < δ - < γ - < β -MnO₂ respectivamente, siendo α y δ -MnO₂ los nanomateriales que más perdieron peso en estas etapas y β y γ -MnO₂ los que menos perdieron peso, esto se evidenció en los espectros FT-IR ya que para α y δ -MnO₂ la cantidad de OH en la muestra fue mayor lo que representa la presencia de moléculas de agua en dichas fases cristalinas y por este motivo la pérdida de peso en estas etapas fue mayor

para estas fases. La pérdida de peso en la tercera etapa se presenta desde los 520°C debido a la reducción de manganeso de Mn⁺⁴ a Mn⁺³, de acuerdo con la reacción



Según los resultados de la prueba para los nanomateriales funcionalizados con APTES y los datos obtenidos en la tabla B2, la pérdida de peso que se presentó en las tres etapas decrece de la siguiente manera δ - < α - < γ - < β -MnO₂; estas pérdidas de peso tienen efecto con la morfología de los nanomateriales pues α y δ -MnO₂ son *nanocubes* y β y γ -MnO₂ son *nanorods*, especialmente en la segunda etapa que se debe a la descomposición térmica del APTES pues para el primer grupo de nanomateriales su forma es aproximadamente como la de un cuadrado a diferencia de los nanomateriales del segundo grupo que son en forma de plato.

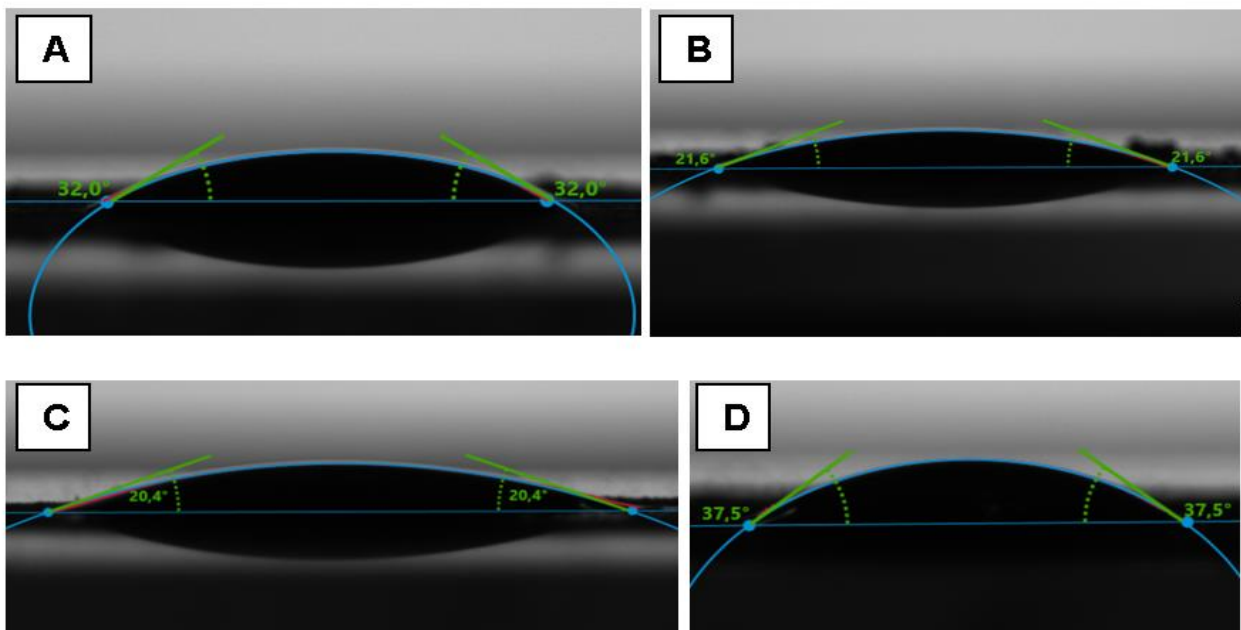
Apéndice C. Resultados de Angulo de contacto

En este anexo se presentan los resultados de las pruebas de ángulo de contacto realizadas a los materiales sintetizados y funcionalizados para cada fase del MnO₂.

En la figura C1 se presentan las imágenes tomadas por el equipo donde se evidencia el ángulo que forma la gota de agua con la superficie de MnO₂ para cada fase.

Figura C1

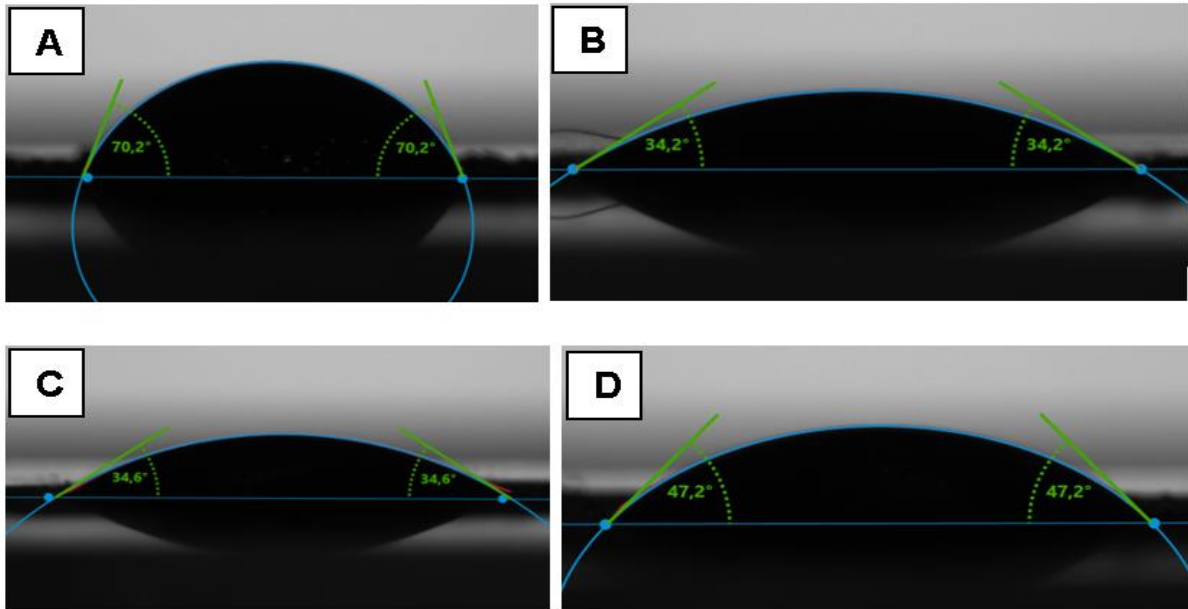
Ángulo de contacto de los nanomateriales sintetizados a) α -MnO₂, b) β -MnO₂, c) γ -MnO₂ y d) δ -MnO₂



En la figura C2, se presentan las imágenes tomadas por el equipo donde se evidencia el ángulo que forma la gota de agua con la superficie del material de MnO₂ funcionalizado con APTES.

Figura C2

Ángulo de contacto de los nanomateriales funcionalizados a) α -MnO₂, b) β -MnO₂, c) γ -MnO₂ y d) δ -MnO₂



En la tabla C1, se muestra el ángulo para cada nanomaterial sintetizado y funcionalizado, de allí se demuestra que los materiales tipo Janus tienen un mayor ángulo de contacto que el material sin ninguna modificación, por lo que se puede concluir que el material fue funcionalizado satisfactoriamente, además el nanomaterial funcionalizado es más hidrofóbico que el sintetizado, ya que el agente funcionalizante APTES le da un carácter hidrofóbico a los nanomateriales debido a su interacción con los grupos hidroxilo superficiales de los nanomateriales de MnO₂.

Tabla C1

Comparación del ángulo de contacto de los nanomateriales de MnO₂ sintetizados y funcionalizados.

Fases	Sintetizada	Funcionalizada	Diferencia
α -MnO ₂	32.0°	70.2°	38.2°
β -MnO ₂	26.1°	34.6°	8.5°
γ -MnO ₂	20.9°	34.2°	13.3
δ -MnO ₂	37.5°	47.2°	9.7°

Apéndice D. Resultados de reología de las emulsiones

En este anexo se presentan los resultados de reología de los nanomateriales de MnO₂ sintetizados y tipo Janus, también se encuentra el análisis de estos, se calcularon los índices de consistencia y flujo de las emulsiones.

En la figura D1 y D2 se encuentran los resultados del estudio reológico de las emulsiones formadas con los nanomateriales sintetizados y tipo Janus respectivamente.

Figura D1

Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte de los nanomateriales de MnO₂.

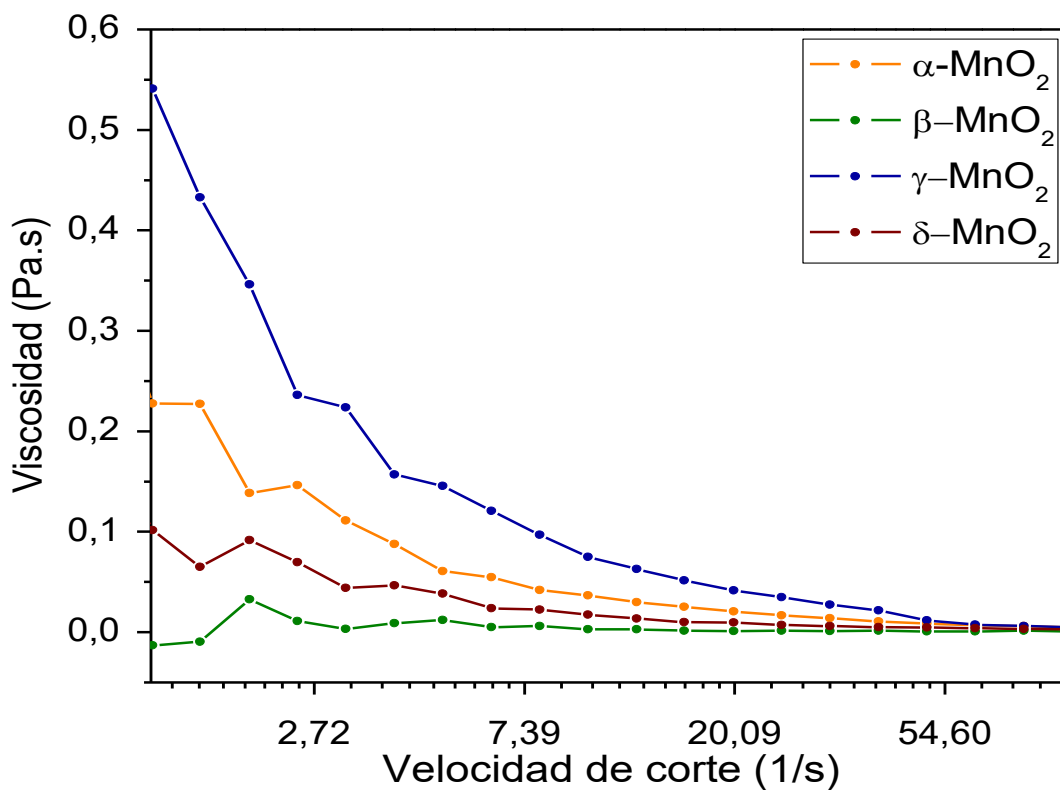
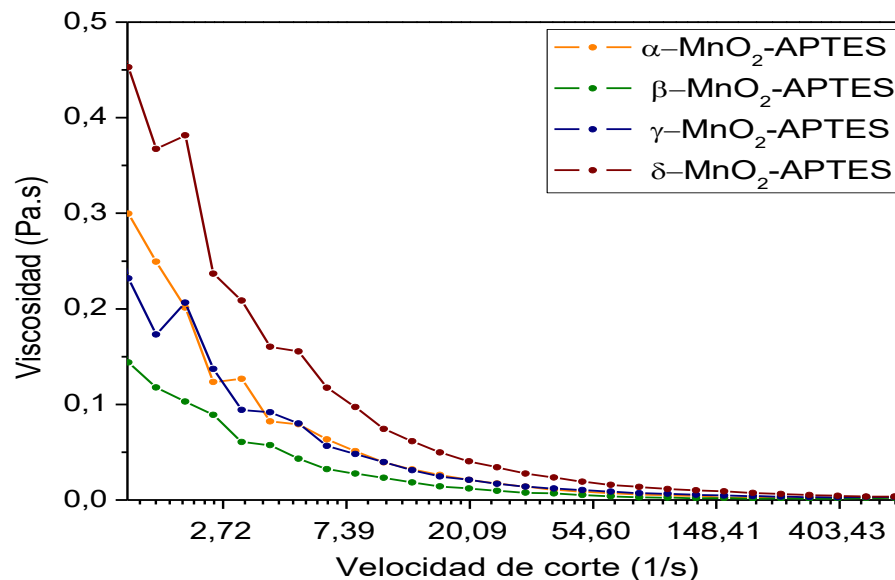


Figura D2

Variación de la viscosidad en función de la velocidad de corte de los nanomateriales tipo Janus de MnO₂



A partir de este estudio se obtuvieron los resultados reflejados en la Tabla D1 que presenta los valores para las emulsiones preparadas con los nanomateriales sintetizados de MnO₂ de cada fase.

Tabla D1

Resultados del estudio reológico de los nanomateriales sintetizados

N°	Velocidad de corte γ (1/s)	Viscosidad η (Pa)			
		α -MnO ₂	β -MnO ₂	γ -MnO ₂	δ -MnO ₂
1	0,01	-0,586	-0,538	-4,779	-7,654
2	0,01	2,741	-0,256	-0,571	-3,519
3	0,02	5,593	-0,258	3,276	-0,533
4	0,02	6,716	0,168	5,147	1,160
5	0,03	6,900	-0,054	6,748	2,686
6	0,03	7,219	0,536	7,903	3,683
7	0,04	7,117	0,814	8,468	4,090
8	0,05	6,931	0,672	8,487	4,129
9	0,06	6,481	0,573	7,777	3,784
10	0,08	5,607	0,636	6,981	3,311
11	0,10	4,598	0,641	5,706	2,836
12	0,13	4,008	0,585	4,602	2,539
13	0,16	3,301	0,538	3,807	2,123

14	0,20	2,587	0,579	3,139	1,619
15	0,25	1,956	0,566	2,546	1,152
16	0,32	1,268	0,487	2,111	0,935
17	0,40	0,834	0,367	1,748	0,665
18	0,50	0,582	0,261	1,428	0,587
19	0,63	0,505	0,163	1,041	0,490
20	0,79	0,416	0,128	0,836	0,385
21	1,00	0,368	0,030	0,638	0,198
22	1,26	0,228	-0,013	0,541	0,102
23	1,58	0,227	-0,010	0,433	0,065
24	2,00	0,139	0,033	0,346	0,092
25	2,51	0,146	0,011	0,236	0,070
26	3,16	0,111	0,003	0,224	0,044
27	3,98	0,088	0,009	0,157	0,047
28	5,01	0,061	0,012	0,146	0,038
29	6,31	0,055	0,005	0,121	0,024
30	7,94	0,042	0,006	0,097	0,022
31	10,00	0,037	0,003	0,075	0,017
32	12,60	0,030	0,003	0,063	0,014
33	15,80	0,025	0,002	0,052	0,010
34	20,00	0,021	0,001	0,041	0,010
35	25,10	0,017	0,002	0,035	0,007
36	31,60	0,014	0,001	0,028	0,006
37	39,80	0,011	0,001	0,022	0,005
38	50,10	0,009	0,001	0,012	0,005
39	63,10	0,007	0,001	0,008	0,004
40	79,40	0,006	0,001	0,006	0,003
41	100,00	0,005	0,001	0,005	0,003
42	126,00	0,004	0,001	0,004	0,003
43	158,00	0,003	0,001	0,004	0,002
44	200,00	0,003	0,001	0,003	0,002
45	251,00	0,003	0,001	0,003	0,002
46	316,00	0,003	0,002	0,003	0,002
47	398,00	0,002	0,002	0,003	0,002
48	501,00	0,002	0,001	0,003	0,002
49	631,00	0,002	0,002	0,004	0,002
50	794,00	0,002	0,002	0,003	0,002
51	1000,00	0,002	0,002	0,004	0,002

En la Tabla D2 se muestran los resultados del estudio reológico para las emulsiones preparadas con los nanomateriales tipo Janus de MnO₂ de cada fase.

Tabla D2

Resultados del estudio reológico de los nanomateriales tipo Janus de MnO₂

N°	Velocidad de corte $\dot{\gamma}$ (1/s)	Viscosidad η (Pa)			
		α -MnO ₂	β -MnO ₂	γ -MnO ₂	δ -MnO ₂
1	0,01	2,023	-5,392	2,799	8,200
2	0,01	3,535	-3,481	4,657	13,718
3	0,02	4,173	-1,900	5,621	17,466
4	0,02	5,191	-0,526	6,666	19,013
5	0,03	5,772	0,895	7,257	19,551
6	0,03	6,018	1,624	7,035	19,007
7	0,04	5,856	1,775	6,864	14,726
8	0,05	5,587	2,263	6,689	12,012
9	0,06	5,434	2,205	6,189	10,623
10	0,08	4,985	2,331	5,384	8,718
11	0,10	4,597	2,111	4,633	7,349
12	0,13	4,081	1,738	3,897	6,128
13	0,16	3,416	1,384	3,224	5,206
14	0,20	2,879	1,166	2,610	4,176
15	0,25	2,446	0,941	2,207	3,388
16	0,32	1,935	0,682	1,872	2,787
17	0,40	1,450	0,536	1,563	2,204
18	0,50	1,127	0,487	1,106	1,750
19	0,63	0,817	0,406	0,812	1,366
20	0,79	0,496	0,296	0,565	0,921
21	1,00	0,321	0,223	0,352	0,535
22	1,26	0,300	0,144	0,232	0,453
23	1,58	0,249	0,118	0,173	0,367
24	2,00	0,201	0,103	0,206	0,382
25	2,51	0,124	0,089	0,137	0,237
26	3,16	0,127	0,061	0,094	0,209
27	3,98	0,082	0,057	0,092	0,160
28	5,01	0,079	0,043	0,080	0,155
29	6,31	0,063	0,032	0,056	0,117
30	7,94	0,051	0,028	0,048	0,097
31	10,00	0,039	0,023	0,040	0,074
32	12,60	0,032	0,018	0,031	0,061

33	15,80	0,026	0,014	0,025	0,050
34	20,00	0,021	0,012	0,021	0,040
35	25,10	0,017	0,010	0,017	0,034
36	31,60	0,014	0,008	0,014	0,028
37	39,80	0,011	0,007	0,012	0,023
38	50,10	0,009	0,005	0,010	0,019
39	63,10	0,007	0,004	0,009	0,016
40	79,40	0,006	0,003	0,007	0,014
41	100,00	0,005	0,002	0,007	0,012
42	126,00	0,004	0,002	0,006	0,010
43	158,00	0,003	0,002	0,005	0,009
44	200,00	0,003	0,001	0,004	0,007
45	251,00	0,002	0,002	0,003	0,006
46	316,00	0,002	0,001	0,003	0,005
47	398,00	0,002	0,001	0,003	0,004
48	501,00	0,002	0,002	0,003	0,004
49	631,00	0,003	0,002	0,003	0,004
50	794,00	0,003	0,002	0,003	0,003
51	1000,00	0,003	0,002	0,003	0,003

Con los resultados expuestos anteriormente en las tablas D1 y D2 se muestra la dependencia entre la viscosidad y el gradiente de velocidad, lo que permite determinar qué tipo de fluido se trata.

Con los resultados mostrados en la tabla D1 y D2 se relacionaron los valores obtenidos aplicando la Ley de potencia, donde se graficó el logaritmo de la viscosidad [Pa] vs el logaritmo de la velocidad de corte [1/s], a continuación, se presentan las gráficas, $\ln(\gamma)$ vs $\ln(\eta)$ de los nanomateriales sintetizados (Figura D3) y tipo Janus (Figura D4) de MnO₂.

Figura D3

Representación de la ley de potencias de los nanomateriales de MnO₂

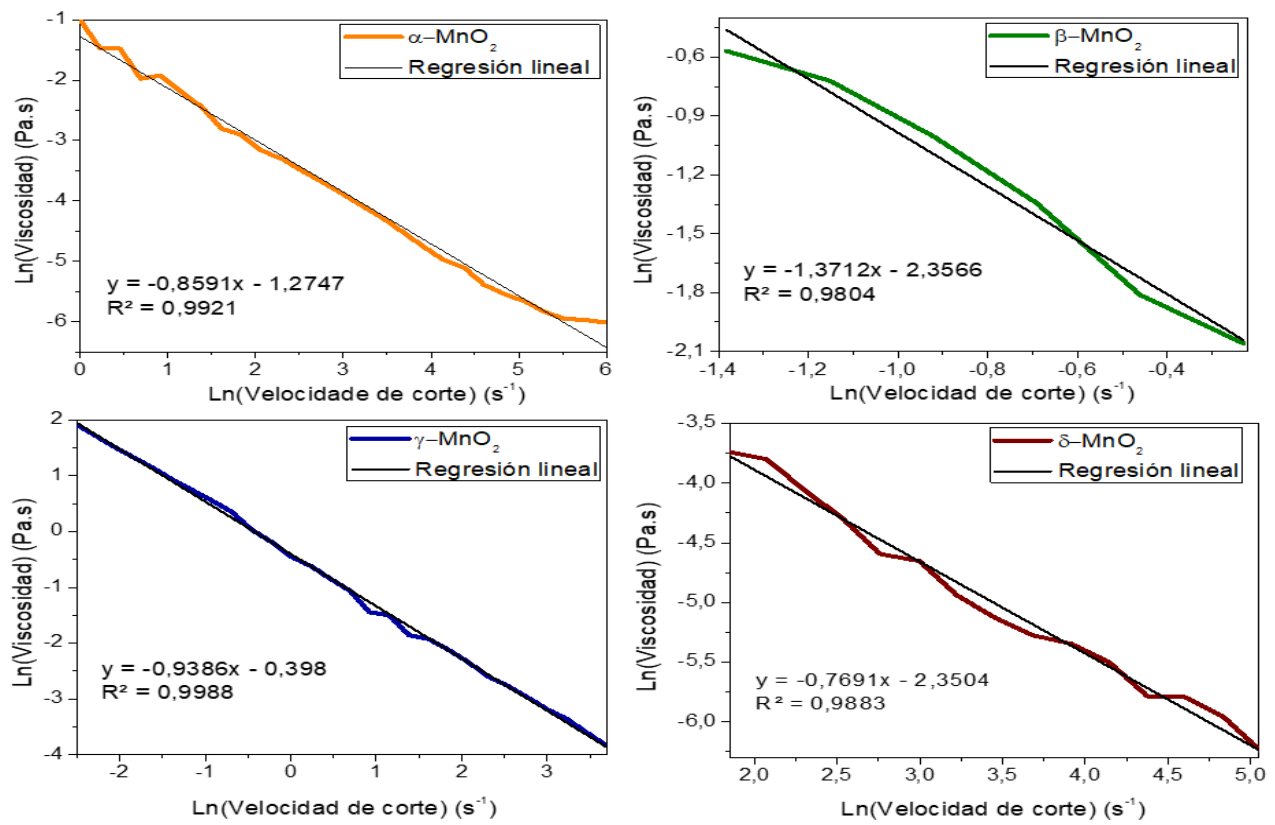
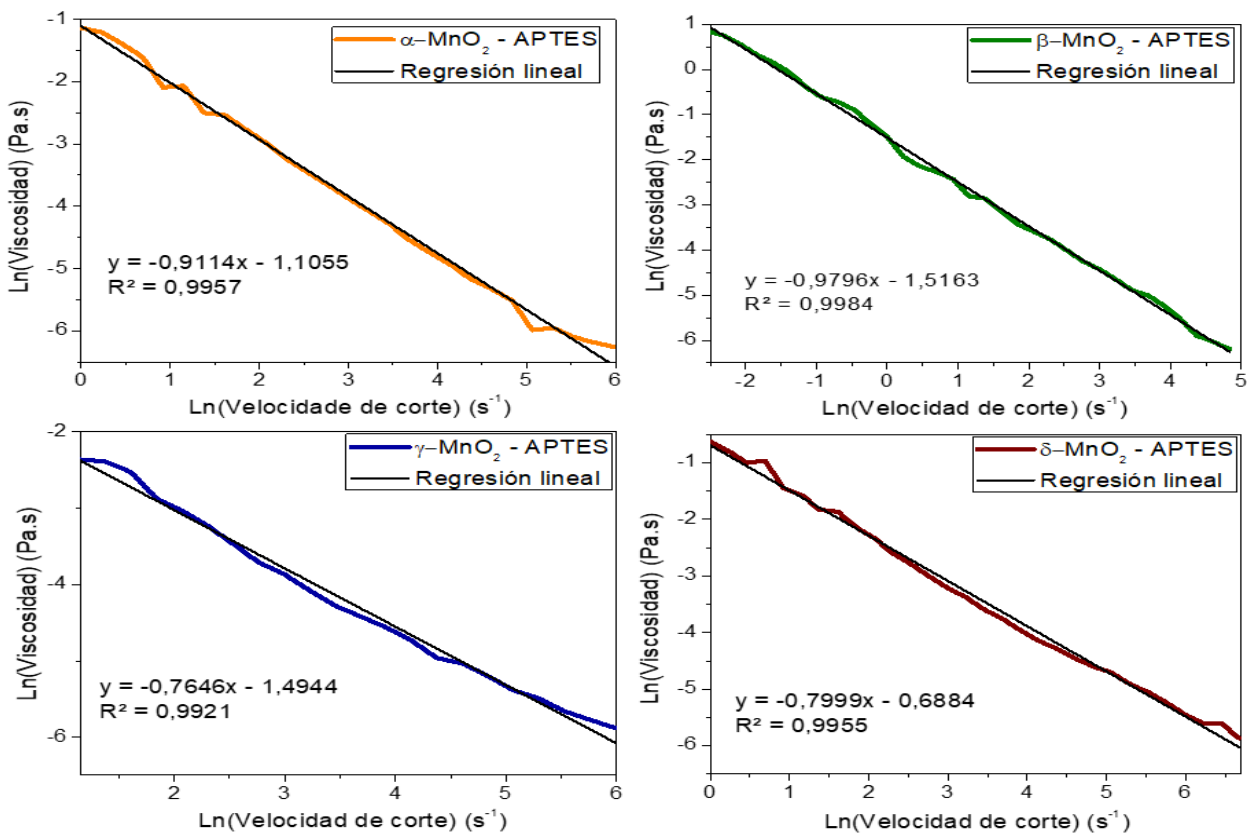


Figura D4

Representación de la ley de potencias de los nanomateriales tipo Janus de MnO₂



De la relación el logaritmo de la viscosidad [Pa] vs el logaritmo de la velocidad de corte [1/s] se obtuvo la ecuación lineal, donde el antilogaritmo del intercepto corresponde al índice de consistencia (k), la pendiente corresponde a (n-1), de allí se despeja el índice de comportamiento de flujo (n). En la tabla D3 se reportan los valores del índice de consistencia y el índice de comportamiento de flujo para cada una de las emulsiones preparadas con los nanomateriales sintetizados y tipo Janus de MnO₂ de cada fase.

Tabla D3

Parámetros reológicos y desviación media cuadrática de los nanomateriales de MnO₂ sintetizados y tipo Janus

Parámetros	Nanomateriales sintetizados				Nanomateriales tipo Janus			
	α -MnO ₂	β -MnO ₂	γ -MnO ₂	δ -MnO ₂	α -MnO ₂	β -MnO ₂	γ -MnO ₂	δ -MnO ₂
k(Pa.s)	0.280	0.095	0.672	0.095	0.331	0.219	0.224	0.502
n(adim)	0.141	-0.371	0.061	0.231	0.089	0.020	0.235	0.200
R²	0.992	0.980	0.999	0.988	0.996	0.998	0.992	0.996

Analizando los resultados presentados en la tabla D3, el índice de comportamiento del fluido indica la desviación con relación al comportamiento newtoniano que presentan los fluidos, cuando este valor es menor a 1 se trata de un fluido pseudoplástico y cuando es mayor a 1 se trata de un fluido dilatante. En este caso todos los fluidos son pseudoplásticos, esto confirma el comportamiento en las figuras D1 y D2 donde se evidencia el comportamiento pseudoplástico para todas las emulsiones, ya que a medida que la velocidad de corte aumenta la viscosidad disminuye (Ibarz, Cánobas, & Gustavo, 2005).