

ESTUDIO DEL EFECTO DE VARIABLES DE SÍNTESIS DE MATERIALES  
JANUS BASADOS EN DIÓXIDO DE MANGANESO CON POTENCIALES  
APLICACIONES EN RECOBRO MEJORADO DE PETRÓLEO

PAULA ANDREA RIVERA QUINTERO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2021

ESTUDIO DEL EFECTO DE VARIABLES DE SÍNTESIS DE MATERIALES  
JANUS BASADOS EN DIÓXIDO DE MANGANESO CON POTENCIALES  
APLICACIONES EN RECOBRO MEJORADO DE PETRÓLEO

PAULA ANDREA RIVERA QUINTERO

Trabajo de grado presentado para optar por el título de magíster en ingeniería  
química

DIRECTORA:

LUZ MARINA BALLESTEROS RUEDA

Doctora en electroquímica, ciencia y tecnología

CODIRECTORES:

VICTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO

Profesor

DONALDO FABIO MERCADO

Doctor en química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2021

## DEDICATORIA

*A Dios primeramente porque sin Él esto no hubiera sido posible. A mi familia que me apoya incondicionalmente, a mi padre, madre y hermana por su infinito amor, por estar siempre conmigo brindándome paz y consejos. A ti mi amor por estar desde el primer día hasta el último.*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander y al programa de Ingeniería Química por darme la oportunidad de haber cursado el programa de Maestría en Ingeniería Química y el crédito condonable otorgado el primer semestre.

A la Agencia Nacional de Hidrocarburos, MinCiencias, Ecopetrol y el Centro de Investigaciones de Catálisis (CICAT) por el apoyo financiero mediante el proyecto FP44842-365-2018 titulado: Preparación de nanomateriales basados en metales de transición para procesos ligados al recobro térmico de crudos colombianos y análisis de su comportamiento catalítico en procesos de combustión *in-situ*.

Le doy infinitas gracias a mi directora, la profesora Luz Marina Ballesteros Rueda por su comprensión y ayuda, a mis codirectores, el Dr. D. Fabio Mercado por el conocimiento impartido y al profesor Víctor Baldovino por su asesoría.

A los profesores y colegas que me acompañaron en este recorrido. A la Vicerrectoría de Investigación por el apoyo económico para la participación en el XII Congreso Europeo De Ingeniería Química y V Congreso Europeo De Biotecnología Aplicada.

Al CICAT y el Parque Tecnológico Guatiguará por brindar las instalaciones para desarrollar la investigación, gracias al personal por hacer eso posible. A los laboratorios de Micrografía, GIP, GOTs, por los servicios prestados.

A los compañeros que aportaron al crecimiento personal y profesional en esta etapa, a un amigo felino que me aportaba alegría. A todas las personas que contribuyeron al desarrollo de este proyecto, infinitas gracias.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	17
1. OBJETIVOS .....	28
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	28
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
2. ANÁLISIS DEL EFECTO DEL GRADO DE MODIFICACIÓN POR AGENTE FUNCIONALIZANTE ORGÁNICO SUPERFICIAL SIGUIENDO UNA RUTA TIPO EMULSIÓN PICKERING SOBRE LAS PROPIEDADES ANFIFÍLICAS DE LOS MATERIALES TIPO JANUS DE DIÓXIDO DE MANGANESO.....	29
2.1 INTRODUCCIÓN.....	29
2.2 EXPERIMENTACIÓN .....	34
2.2.1 Síntesis de MnO <sub>2</sub> . .....	35
2.2.2 Funcionalización de nanomateriales de MnO <sub>2</sub> .....	35
2.2.3 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales. ....	38
2.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	42
2.3.1 MnO <sub>2</sub> sintetizado.....	42
2.3.2 Funcionalización tipo Emulsión Pickering. ....	55
2.3.3 Funcionalización directa.....	71
2.4 CONCLUSIONES .....	89

3. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA HIDROFILICIDAD DE LOS NANOMATERIALES TIPO JANUS SOBRE LA FORMACIÓN DE NANOFLUIDOS .....	90
3.1 INTRODUCCIÓN .....	90
3.2 EXPERIMENTACIÓN	
3.2.1 Preparación de nanofluidos .....	94
3.2.2 Caracterización de nanofluidos.....	95
3.2.3 Pruebas de oxidación de asfaltenos. ....	97
3.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	98
3.3.1 Nanofluidos preparados con nanomateriales tipo Janus. ....	98
3.3.2 Caracterización de nanofluidos.....	105
3.3.2 Efecto del cambio de hidrofiliidad en la oxidación de asfaltenos.....	117
3.4 CONCLUSIONES .....	120
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	121
BIBLIOGRAFÍA.....	123
ANEXOS.....	150

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Zonas presentes en el yacimiento durante un proceso de combustión in-situ [18] .....	20
Figura 2. Reacción de la unión del grupo carboxilo con el grupo amino. R es cadena carbonada del ácido y R' parte restante del APTES sin el grupo amino .....	33
Figura 3. Esquema resumen del capítulo 1 .....	34
Figura 4. Esquema del proceso de funcionalización mediante el método de emulsión Pickering .....	36
Figura 5. Hipótesis de funcionalización tipo Pickering con ácido hexanoico. a) MnO <sub>2</sub> . b) Molécula de ácido hexanoico (AH) desprotonado. c) MnO <sub>2</sub> funcionalizado con AH (MnO <sub>2</sub> @AH).....	37
Figura 6. Hipótesis de funcionalización tipo Pickering con ácido adípico. a) MnO <sub>2</sub> . b) Molécula de ácido adípico (AA) desprotonado c) MnO <sub>2</sub> funcionalizado con AA (MnO <sub>2</sub> @AA) .....	37
Figura 7. Hipótesis de funcionalización directa con APTES. a) MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico. b) Molécula de APTES. c) MnO <sub>2</sub> @AA funcionalizado con APTES. ....	38
Figura 8. Difractograma de MnO <sub>2</sub> . Los planos cristalinos (hkl) se describen en cada pico. ....	42
Figura 9. Imagen tomada por SEM de pirolusita sintetizada tipo nanobarra con distribuciones de tamaño de sus dimensiones. El histograma desplazado promedio (ASH) fue provisto por el trazador de datos del grupo Buriak .....	44
Figura 10. Micrografía TEM de alta resolución para MnO <sub>2</sub> .....	44
Figura 11. Espectro FTIR-ATR de MnO <sub>2</sub> .....	45
Figura 12. Espectro General de XPS para MnO <sub>2</sub> . CPS es Cuentas Por Segundo	46
Figura 13. Espectro XPS de alta resolución para el pico Mn 2p .....	48
Figura 14. Espectro XPS de alta resolución para el pico O 1s .....	48
Figura 15. Punto isoeléctrico (PI) del MnO <sub>2</sub> . PI=3.3.....	49
Figura 16. Imagen del ángulo de contacto para MnO <sub>2</sub> . $\theta = 33.9 \pm 2.0^\circ$ .....	51

Figura 17. Isotermas de Fisorción de N <sub>2</sub> para MnO <sub>2</sub> .....	52
Figura 18. Termograma de MnO <sub>2</sub> .....	53
Figura 19. Micrografía SEM para microesferas de cera con nanobarras de MnO <sub>2</sub> atrapados a diferentes aumentos. a) 100x. b) 400x. c) 20000x. d) 25000x. ....	55
Figura 20. Micrografías TEM de sección transversal de microesfera de cera con nanomateriales adsorbidos .....	56
Figura 21. Esquema de ubicación de nanomateriales en cera .....	57
Figura 22. Espectro Infrarrojo de MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido hexanoico a través del método de emulsión Pickering. ....	58
Figura 23. Espectro Infrarrojo de MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering. ....	58
Figura 24. a) Suposición de la superficie de MnO <sub>2</sub> b) Representación esquemática de grupos carboxilos unidos a hidroxilos superficiales del MnO <sub>2</sub> .....	59
Figura 25. Movilidad electroforética como función del pH. PI MnO <sub>2</sub> @AA y MnO <sub>2</sub> @AH=5.2 .....	60
Figura 26. Imagen de ángulo de contacto entre una gota de agua y a) MnO <sub>2</sub> θ =33.9±2.0 b) MnO <sub>2</sub> @AA θ =11.4±1.9 c) MnO <sub>2</sub> @AH θ =13.3±1.7.....	61
Figura 27. Imagen de suspensión acuosa 100 ppm después de 5 horas para MnO <sub>2</sub> (β), MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico (MnO <sub>2</sub> @AA) y ácido hexanoico (MnO <sub>2</sub> @AH). pH agua=5.8 .....	63
Figura 28. Movilidad electroforética de suspensiones acuosas 10 ppm del blanco y los nanomateriales funcionalizados. MnO <sub>2</sub> (pH=7.1), MnO <sub>2</sub> @AA (pH=7.5) y MnO <sub>2</sub> @AH (pH=6.5) .....	65
Figura 29. Tamaño de aglomerado (Radio hidrodinámico) con respecto al tiempo medido por DLS en modo Intensidad.....	66
Figura 30. Distribución de tamaño de aglomerado medido por DLS en modo Intensidad para los materiales funcionalizados suspendidos en agua con una concentración 10 ppm. El pH de las suspensiones fue: 7.1, 7.5 y 6.5 para MnO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> @AA y MnO <sub>2</sub> @AA, respectivamente.....	67

Figura 31. Comparación de termogramas de MnO <sub>2</sub> y MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico y ácido hexanoico.....	71
Figura 32. Espectro Infrarrojo de MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering y luego con APTES. ....	72
Figura 33. Espectros Infrarrojo de MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering y luego con APTES, variando el porcentaje de APTES agregado. ....	74
Figura 34. Espectro General de XPS para nanomateriales Janus.....	75
Figura 35. Espectro alta resolución para a) Si <sub>2p</sub> b) Si <sub>2s</sub> c) N <sub>1s</sub> .....	76
Figura 36. Relación del porcentaje atómico de N <sub>1s</sub> , Si <sub>2p</sub> y Si <sub>2s</sub> con la cantidad de APTES agregado. ....	78
Figura 37. Espectros en alta resolución de los picos C <sub>1s</sub> , O <sub>1s</sub> y Mn <sub>2p</sub> para el nanomaterial J0 .....	79
Figura 38. Espectros XPS de alta resolución para los picos Si <sub>2p</sub> , Si <sub>2s</sub> , N <sub>1s</sub> , C <sub>1s</sub> , O <sub>1s</sub> , Mn <sub>2p</sub> para J60 .....	80
Figura 39. Medida de ángulo de contacto de los nanomateriales doble cara .....	80
Figura 40. Imagen de ángulo de contacto entre una gota de agua y a) J100 $\theta = 13.6 \pm 0.6^\circ$ b) J60 $\theta = 15.4 \pm 0.4^\circ$ c) J20 $\theta = 15.7 \pm 0.4^\circ$ d) J0 $\theta = 11.4 \pm 1.9^\circ$ . Cada imagen del ángulo de contacto tiene (abajo) una figura que representa la hipótesis de cada muestra, siendo J100 una doble funcionalización con más cantidad de APTES que J0, la cual no tiene APTES, solo el núcleo de MnO <sub>2</sub> @AA. ....	81
Figura 41. Imagen de suspensión acuosa 100 ppm después de 6 horas para JX. ....	82
Figura 42. Tamaño de aglomerado con respecto al tiempo medido por DLS en modo Intensidad .....	82
Figura 43. Termogramas de MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering y luego con APTES variando el porcentaje de APTES agregado.....	85
Figura 44. Micrografía SEM para nanobarras de J20 .....	87
Figura 45. Micrografías TEM de nanomateriales tipo Janus impregnados con nanopartículas de oro .....	88

Figura 46. Esquema resumen Capítulo 2 .....	94
Figura 47. Fotografía de sistema heptano/agua al 0.01% p de nanomateriales e igual relación de fases oleica y acuosa. El valor en el recuadro debajo de cada sistema corresponde al ángulo de contacto estático medido entre el nanomaterial y el agua, medido a 1atm y T=25°C .....	99
Figura 48. Esquemas de adsorción de nanomateriales en la interfaz agua/aceite. a) MnO <sub>2</sub> @AH b) J0 c) J100 .....	100
Figura 49. Representación de la interacción de MnO <sub>2</sub> @AA con agua. La línea roja punteada simboliza los puentes de Hidrógeno .....	102
Figura 50. Tamaño de aglomerado de nanomateriales medido por DLS en suspensiones acuosas.....	108
Figura 51. Tamaño de aglomerado medido por DLS en suspensiones con solvente heptano.....	109
Figura 52. Medidas de tensión interfacial determinadas por el método de gota colgante .....	113
Figura 53. Curvas de flujo para nanofluidos con materiales funcionalizados en a) sistema acuoso b) Sistema en heptano .....	116
Figura 54. Relación entre la viscosidad y el tamaño de aglomerado de los nanofluidos. En los óvalos se identifica el solvente con el cual se realizó el nanofluido .....	116
Figura 55. Eje izquierdo (azul): Curvas DSC para asfaltenos (línea discontinua) y nanomateriales impregnados con asfaltenos (línea continua). Eje derecho (rojo): Conversión obtenida de TGA en función de la temperatura para asfaltenos (línea discontinua) y nanomateriales impregnados con asfaltenos (línea continua) .....	119
Figura 56. Espectro completo FTIR-ATR de MnO <sub>2</sub> .....	150
Figura 57. Espectro completo FTIR-ATR de MnO <sub>2</sub> @AA.....	151
Figura 58. Espectro completo FTIR-ATR de MnO <sub>2</sub> @AH. ....	151
Figura 59. Termograma de MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido hexanoico a través del método de emulsión Pickering con su derivada.....	152

Figura 60. Termograma de MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering con su derivada.....	152
Figura 61. Espectro XPS de Alta Resolución para los picos a) O <sub>1s</sub> b) C <sub>1s</sub> c) Mn <sub>2p</sub> .....	153
Figura 62. Espectros en alta resolución de los picos Si <sub>2p</sub> , O <sub>1s</sub> , Mn <sub>2p</sub> , C <sub>1s</sub> , O <sub>1s</sub> y Mn <sub>2p</sub> para el nanomaterial J20 .....	155
Figura 63. Espectros en alta resolución de los picos Si <sub>2p</sub> , O <sub>1s</sub> , Mn <sub>2p</sub> , C <sub>1s</sub> , O <sub>1s</sub> y Mn <sub>2p</sub> para el nanomaterial J100 .....	155
Figura 64. Fotografía de emulsiones heptano/agua al 0.01%p de nanomateriales e igual relación de fases a través del tiempo .....	156

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Resultados XPS del Espectro de alta resolución .....	46
Tabla 2. Resumen de técnicas de caracterización de MnO <sub>2</sub> . Tamaño de cristalito: obtenido de la ecuación de Scherrer con datos DRX. Morfología y dimensiones: Obtenido de micrografías TEM. Punto Isoeléctrico: pH medido en el cual la movilidad electroforética es 0. Ángulo de contacto: Ángulo de contacto estático entre el agua desionizada y la muestra correspondiente bajo una atmósfera saturada de aire, evaluado por el método de Young-Laplace a temperatura ambiente (25 ± 1 ° C). Área de superficial: Calculada mediante el método BET con los datos de fisisorción de N <sub>2</sub> a 77K.....	54
Tabla 3. Cuantificación de la pérdida de masa de MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido hexanoico. ....	68
Tabla 4. Asignaciones de las vibraciones encontradas en FTIR-ATR para J0. ....	74
Tabla 5. Fórmula molecular y relación Mn/O según el porcentaje atómico obtenido por XPS .....	77
Tabla 6. Cuantificación de la pérdida de masa de MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering y luego con APTES variando el porcentaje de APTES agregado. a) J0 b) J20 c) J60 y d) J100. ....	86
Tabla 7. Cuantificación elemental por EDS para MnO <sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering y luego con APTES J20. ....	87
Tabla 8. Resumen de técnicas de caracterización de nanofluidos. Tamaño de aglomerado: obtenido del radio hidrodinámico con datos DLS. Movilidad Electroforética: Obtenido con la prueba de potencial Zeta en un Analizador de Partícula. pH: Medida de acidez o basicidad de la suspensión, medida con un pHmetro .....	105
Tabla 9. Tamaño de aglomerado promedio de nanomateriales tipo Janus en suspensión de heptano.....	109
Tabla 10. Cuantificación de nanomateriales presentes en las fases acuosa u oleica .....	110

Tabla 11. Tamaño de cristalito de MnO <sub>2</sub> .....	150
Tabla 12. Cuantificación de los espectros generales y alta resolución de los elementos encontrados por XPS para los nanomateriales funcionalizados directamente con APTES.....	154

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Tamaño de cristalito de MnO <sub>2</sub> .....	150
ANEXO B. Espectros de FTIR-ATR.....	150
ANEXO C. Termogramas de TGA. ....	152
ANEXO D. Espectros de alta resolución de XPS.....	153
ANEXO E. Observación de nanofluidos a través del tiempo .....	156

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DEL EFECTO DE VARIABLES DE SÍNTESIS DE MATERIALES JANUS BASADOS EN DIÓXIDO DE MANGANESO CON POTENCIALES APLICACIONES EN RECOBRO MEJORADO DE PETRÓLEO\*

**AUTOR:** PAULA ANDREA RIVERA QUINTERO\*\*

**PALABRAS CLAVES:** NANOMATERIALES JANUS,  $\text{MnO}_2$ , EMULSIÓN PICKERING, RECOBRO MEJORADO

### DESCRIPCIÓN:

Con el aumento de la demanda de energía, los altos precios del petróleo y el agotamiento de los pozos de petróleo ligero, la industria petrolera se ha visto obligada a explotar los pozos de crudo, aunque esta práctica no es económicamente viable. Para recuperar petróleo crudo, se utilizan comúnmente Técnicas de Recuperación de Petróleo Mejoradas, que se dividen principalmente en dos grupos: Recuperación Térmica y Recuperación No Térmica. La recuperación térmica busca reducir la viscosidad del petróleo y mejorar su movilidad hacia los pozos productores. Para esta propuesta, es necesario estudiar un medio de transporte para la introducción satisfactoria de catalizadores al pozo de inyección sin causar daño a la formación. Además, existe evidencia de que el uso de sistemas catalíticos permite reacciones de oxidación a baja temperatura. Para este problema se proponen nanomateriales tipo Janus basados en  $\text{MnO}_2$ .

Uno de los desafíos más importantes es el transporte de los nanomateriales, es importante crear una nanofluido con los nanomateriales que se llevarán al pozo; para ello es necesario modificar su comportamiento hidrofílico o hidrofóbico. En este trabajo hemos sintetizado nanomateriales Janus basados en  $\text{MnO}_2$  funcionalizados con ácidos carboxílicos como el ácido hexanoico y ácido adípico, y una doble funcionalización con 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES); hemos encontrado que es posible la modificación de su hidrofiliidad, haciéndolos catalizadores prometedores y mejorando su comportamiento en la estabilización de nanofluidos.

---

\* Tesis de Maestría

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Luz Marina Ballesteros, Ph.D. Co-director: D. Fabio Mercado, Ph.D. Co-director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ph.D.

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY OF THE EFFECT OF SYNTHESIS VARIABLES OF JANUS MATERIALS BASED ON MANGANESE DIOXIDE WITH POTENTIAL APPLICATIONS IN IMPROVED RECOVERY OF OIL\*

**AUTHOR:** PAULA ANDREA RIVERA QUINTERO\*\*

**KEY WORDS:** JANUS NANOMATERIALS, MnO<sub>2</sub>, PICKERING EMULSION, IMPROVED RECOVERY

### DESCRIPTION:

With increased energy demand, high oil prices, and the depletion of light oil wells, the oil industry has been forced to exploit crude oil wells, although this practice is not economically viable. To recover crude oil, Enhanced Oil Recovery Techniques (EOR) are commonly used, mainly divided into two groups: Thermal Recovery and Non-Thermal Recovery. Thermal recovery seeks to reduce the viscosity of the oil and improve its mobility to producing wells. For this proposal, it is necessary to study a means of transport for the satisfactory introduction of catalysts to the injection well without causing damage to the formation. Furthermore, there is evidence that catalytic systems enable low-temperature oxidation (LTO) reactions. For this problem, Janus-type nanomaterials based on MnO<sub>2</sub> are proposed.

One of the most critical challenges is the transport of the nanomaterials; it is essential to create a nanofluid with the nanomaterials that will be taken to the well; for this, it is necessary to modify its hydrophilic or hydrophobic behavior. In this work, we have synthesized Janus nanomaterials based on MnO<sub>2</sub> functionalized with carboxylic acids such as hexanoic acid and adipic acid, and a double functionalization with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES); We have found that the modification of their hydrophilicity is possible, making them promising catalysts and improving their behavior in the stabilization of nanofluids.

---

\* Magister Project

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Advisor: Luz Marina Ballesteros, Ph.D. Co-advisor: D. Fabio Mercado, Ph.D. Co-advisor: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

Con el aumento de la demanda energética, el agotamiento de pozos de crudo liviano [1] y los elevados precios del petróleo, la industria petrolera se ha visto forzada a explotar yacimientos de crudo pesado [2]. No obstante, la producción de grandes yacimientos petrolíferos se detiene cuando la extracción no es económicamente viable, además una fracción significativa del petróleo original en su lugar no se extrae por completo [3]. Por esto surge la necesidad de buscar alternativas que viabilicen financieramente la extracción del crudo pesado.

Colombia tiene 57000 MBBL OOIP (megabarriles de aceite en sitio, por sus siglas en inglés Original Oil In Place), de los cuales el 38,5% corresponde a petróleo pesado y extrapesado; en los embalses con este tipo de petróleo el factor de recuperación final es de alrededor del 6% [4]. El factor de recobro es el porcentaje de petróleo en sitio que se puede recuperar de un yacimiento con la tecnología disponible; es decir que un factor de recuperación de 6% significa que, de cada 100 barriles en el yacimiento, 6 son extraíbles en última instancia. Por tal motivo surge la necesidad de investigar métodos que lleven a un aumento en este factor [5]. Entre las razones por las cuales ese factor es tan bajo se encuentran: la calidad de los hidrocarburos, tipos de yacimientos y rocas que lo conforman [6].

---

[1] J. Ramos, P. Alonso, J. Padilla, R. David, P. Stanford, and L. Polanco, "Evaluación de desempeño de dos diseños de lechadas de cemento para sistemas de recuperación térmica en el Campo Chichimene ubicado en la cuenca de los Llanos Orientales." pp. 50–69, 2015.

[2] A. A. Olajire, "Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges," *Energy*, vol. 77, pp. 963–982, 2014.

[3] S. Drexler, J. Faria, M. P. Ruiz, J. H. Harwell, and D. E. Resasco, "Amphiphilic Nanohybrid Catalysts for Reactions at the Water / Oil 2 Interface in Subsurface Reservoirs," 2012.

[4] H. Bottia-Ramirez, M. Aguillon-Macea, H. Lizcano-Rubio, C. L. Delgadillo-Aya, and C. Gadelle, "Numerical modeling on in-situ combustion process in the Chichimene field: Ignition stage," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 154, no. September 2016, pp. 462–468, 2017.

[5] N. A. Ospina, "Nanofluidos para mejoramiento in - Situ del crudo pesado," 2015.

[6] C. Espinosa and K. Torres, "Técnicas de recobro y recobro mejorado en yacimientos con crudos livianos, pesados y extra-pesados," *J. Pet. Sci. Eng.*, p. 19, 2015.

Así como, características fisicoquímicas (viscosidad, pH, fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos), y gravedad API (*American Petroleum Institute*, por sus siglas en inglés)) [7], esta última es una medida de la densidad para la clasificación del petróleo [6]. El aceite con una gravedad API que varía de 10° a 20° API se considera petróleo crudo pesado. El término "petróleo crudo extrapesado" se usa para petróleo con una gravedad API menor a 10°.

Un yacimiento está definido como un cuerpo de roca del subsuelo que exhibe un grado suficiente de porosidad y permeabilidad para almacenar y transmitir fluidos [8], generalmente están constituidos por roca, agua, petróleo y gas [9]; la permeabilidad hace referencia a la capacidad de la roca para permitir el paso de fluidos a través de ella [10]. Los principales mecanismos de recobro mejorado abarcan problemas como la alteración de la capacidad de humectación, la reducción de la tensión de la superficie interfacial, el aumento en la viscosidad de la solución acuosa, la disminución de la viscosidad del aceite y el atasco [11].

Se les denomina recobro mejorado al conjunto de técnicas que buscan el aumento de factor de recuperación de petróleo. Estas se basan en las modificaciones de las propiedades originales del crudo para facilitar su extracción. Los tres tipos principales de operaciones de recuperación mejorada de petróleo son [12]:

---

[7] K. Sugiura, M. Ishihara, T. Shimauchi, and S. Harayama, "Physicochemical properties and biodegradability of crude oil," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 45–51, 1997.

[8] Schlumberger Limited, "Yacimiento," *Oilfield Glossary*, 2020. [Online]. Available: [https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional\\_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.) [Accessed: 25-Sep-2020].

[9] E. M. Fredy Humberto, *Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos*. 2012.

[10] Schlumberger Limited, "Permeabilidad," *Oilfield Glossary*, 2020. [Online]. Available: [https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional\\_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.) [Accessed: 27-Sep-2020].

[11] K. Li, D. Wang, and S. Jiang, "Review on enhanced oil recovery by nanofluids," *IFP Energies Nouv.*, vol. 37, 2018.

[12]"Recuperación mejorada de petróleo." [Online]. Available: [https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/t/thermal\\_recovery.aspx](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/t/thermal_recovery.aspx).

- Inundación química (inundación alcalina o inundación con polímeros micelares).
- Desplazamiento miscible (inyección de dióxido de carbono o inyección de hidrocarburos).
- Recuperación térmica (inyección de vapor o combustión *in-situ*).

Las técnicas de recobro térmicas buscan disminuir la viscosidad del crudo y mejorar su movilidad, facilitando su fluidez hacia los pozos productores [13]; por otra parte, la recuperación térmica se utiliza para producir petróleos espesos y viscosos con gravedades API menores que 20 [14]. En los yacimientos, el petróleo es clasificado como crudo pesado según la gravedad API, por lo tanto, los métodos térmicos de recobro mejorado son los más apropiados [15]. Estas técnicas se dividen en dos tipos: inyección de vapor y combustión *in-situ* (CIS) [14], [16].

Las reservas en los Llanos Orientales se encuentran a profundidades entre los 3344 y 8038 pies. Los procesos de vapor están limitados a profundidades del orden de 3000 pies porque las pérdidas de calor del pozo pueden llegar a ser excesivas. En este caso, la CIS se presenta como la mejor tecnología para incrementar el factor de recobro [17]. En la CIS el calor es generado en el yacimiento por craqueo térmico del aceite para mejorar la recuperación del aceite [18].

---

[13] L. Delgadillo and S. Muñoz, "Estudio de la técnica Toe To Heel Steamflood, THSF: Una nueva opción para el recobro de crudo pesado," *Rev. Fuentes*, vol. 7, no. 1, pp. 49–58, 2009.

[14] "recuperación térmica," 2018. [Online]. Available: [https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/t/thermal\\_recovery.aspx](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/t/thermal_recovery.aspx).

[15] S. M. Farouq Ali and S. Thomas, "The promise and problems of enhanced oil recovery methods," *J. Can. Pet. Technol.*, vol. 35, no. 7, pp. 57–63, 1996.

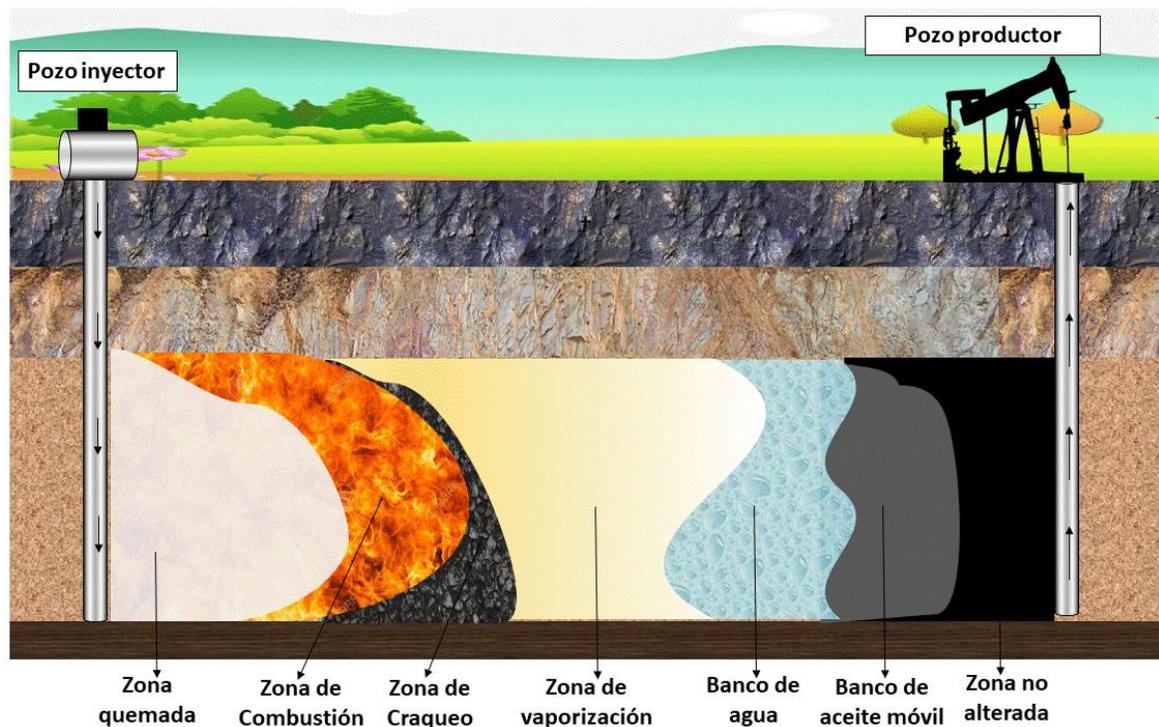
[16] J. G. Vargas and J. J. Guerra, "Modeling Segregated In-Situ Combustion Processes Displacement Model Applied to a Colombian field," *CT&F-Ciencia, Tecnol. y Futur.*, vol. 3, pp. 111–126, 2005.

[17] D. Green and P. Willhite, *Enhanced Oil Recovery* Willhite. .

[18] M. López and S. Rincón, "Herramienta computacional para el cálculo de parámetros cinéticos de las reacciones involucradas en el proceso de combustión in situ a partir del principio isoconversional," 2017.

El método de CIS consiste en inyectar aire al yacimiento dando lugar a reacciones químicas; el aceite es desplazado a los pozos de producción gracias al empuje de los gases de combustión y el agua producida [19]. En la **Figura 1** se puede apreciar las zonas presentes en el yacimiento durante la aplicación de la técnica.

*Figura 1. Zonas presentes en el yacimiento durante un proceso de combustión in-situ [18]*



Se pueden distinguir siete zonas en el yacimiento [20], resultado de la transferencia de calor, transformaciones de masa y reacciones químicas producidas en el proceso [21]:

[19] D. Joya, "Determinación de parámetros cinéticos a partir de pruebas RTO para un proceso de combustión in situ." Universidad Industrial de Santander, pp. 1–50, 2012.

[20] J. Fajardo and A. Yatte, "CRITERIOS DE SELECCIÓN PARA UN REACTOR A ESCALA DE LABORATORIO PARA EL ESTUDIO DE UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU COMO MÉTODO DE RECOBRO DE CRUDOS PESADOS," 2013.

[21] L. Franco and Universidad Industrial de Santander, "Metodología para el tratamiento de emulsiones presentes en un proceso de combustion in situ en yacimientos de crudos pesados," Journal of Personality and Social Psychology, vol. 1, no. 1. pp. 1188–1197, 2017.

Zona quemada: Donde la combustión ya tuvo lugar y puede contener algún residuo sólido no quemado. Esta zona se somete a la temperatura más alta del proceso.

Zona de combustión: Ocurren las reacciones de oxidación entre el oxígeno y el combustible para producir calor. Generalmente se generan reacciones a alta temperatura produciendo agua y gases de combustión.

Zona de craqueo: Donde se desarrollan reacciones de producción de coque, el cual se deposita sobre la roca y es la fuente principal de combustible para el proceso de combustión.

Zona de vaporización: La alta temperatura generada por la combustión hace que los componentes más ligeros del crudo se vaporicen.

Banco de agua: Se acumula vapor de agua condensado producto de la combustión.

Banco de aceite móvil: Aceite que ha reducido su viscosidad y densidad por el calor intercambiado en el frente de combustión.

Zona no alterada: O denominada también zona nativa, donde aún no ha tenido efecto la combustión.

La combustión *in-situ* tiene baja aplicación debido a la complejidad del proceso y el bajo conocimiento de los fenómenos involucrados [15]. Un inconveniente de este método es que el calor se genera dentro de una zona de combustión a una temperatura alta, alrededor de 600 °C [22]. Cuando la temperatura del yacimiento mantiene un nivel de energía suficiente para que se logre el desarrollo estable de las reacciones se denomina etapa de ignición [23]. La ignición puede ocurrir de manera espontánea cuando se inyecta aire en el yacimiento [20].

---

[15] S. M. Farouq Ali and S. Thomas, "The promise and problems of enhanced oil recovery methods," J. Can. Pet. Technol., vol. 35, no. 7, pp. 57–63, 1996.

[20] J. Fajardo and A. Yatte, "CRITERIOS DE SELECCIÓN PARA UN REACTOR A ESCALA DE LABORATORIO PARA EL ESTUDIO DE UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU COMO MÉTODO DE RECOBRO DE CRUDOS PESADOS," 2013.

[22] A. Turta, In Situ Combustion, First Edit. Elsevier Inc., 2013.

[23] J. Fajardo, "Determinación del mecanismo de ignición en procesos de combustión in situ mediante análisis de variables termodinámicas en sistemas roca-fluido." Universidad Industrial de Santander, pp. 45–46, 2016.

Las reacciones de oxidación de hidrocarburos se clasifican como: oxidación a alta temperatura (HTO) que se produce a temperaturas superiores a 300 °C y oxidación a baja temperatura (LTO) que corresponde a temperaturas inferiores a 300 °C [24]. Dada las condiciones del yacimiento pueden ocurrir reacciones a bajas temperaturas y a partir de éstas se obtiene la energía necesaria para generar la ignición [25].

Según lo anterior, el frente de combustión se debe originar mediante una ignición inicial, representando un reto considerable; de hecho, no conseguir la ignición ha llevado al fracaso de varios pilotos de combustión *in-situ* [26]; por ejemplo, Earlougher [27] y colaboradores, comenzaron una prueba piloto para una operación de campo de un crudo entre 26°-30° API que económicamente no fue favorable. A partir de 1950, se han ejecutado más de 162 proyectos piloto de CIS [28]; aun así, hasta el año 2013, solo cuatro proyectos eran comercialmente activos en el mundo y debido a la dificultad de esta técnica, en Colombia no había registros de haberse implementado [28]. Muchas fallas de los pilotos de CIS se presentaron cuando había deficiencia en la ignición [22]. Existe evidencia que el uso de sistemas catalíticos permite que ocurran reacciones de oxidación de baja temperatura y con ello lograr la ignición [24], [29], [30].

---

[22] A. Turta, *In Situ Combustion*, First Edit. Elsevier Inc., 2013.

[24] Y. Hamed Shokrlu, Y. Maham, X. Tan, T. Babadagli, and M. Gray, "Enhancement of the efficiency of in situ combustion technique for heavy-oil recovery by application of nickel ions," *Fuel*, vol. 105, pp. 397–407, 2013.

[25] E. Cavanzo, S. Muñoz, H. Bottía, and E. Niz, "Combustión in Situ Húmeda: Alternativa Para El Recobro Mejorado En Colombia," *Revista*, vol. 14, pp. 5–18, 2016.

[26] I. H. W. Parker, J. W. Marx, and C. Joseph, "Initiation of counter ow in situ combustion," US3035638A, 2019.

[27] R. C. Earlougher and J. R. Galloway, "Performance of the Fry In-Situ Combustion Project," pp. 551–557, 1970.

[28] M. C. Ruiz Cañas, H. Bottia Ramirez, and S. F. Muñoz Navarro, "Cinética de procesos de combustión in situ: Una discusión de los modelos cinéticos," *EL reventón energético*, vol. 12, no. 1, pp. 5–16, 2014.

[29] H. Salazar Barrero, "Evaluacion de la formacion de emulsiones en procesos de combustion in-situ bajo condiciones de exceso de oxigeno." p. 145, 2016.

[30] K. Guo, H. Li, and Z. Yu, "In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review," *Fuel*, vol. 185, pp. 886–902, 2016.

Una solución al problema mencionado anteriormente podrían ser la inyección de catalizadores al pozo y generar la combustión; para ello, los catalizadores deben cumplir ciertos requisitos, como un tamaño de partícula menor al de los poros de la roca, adsorberse en la interfaz agua/aceite, y tener afinidad con los fluidos del yacimiento para catalizar la reacción de combustión durante el proceso de combustión *in situ* [31].

Otro de los inconvenientes con combustión *in-situ* es el transporte de los catalizadores a la profundidad requerida sin causar daños a la formación, es decir, migración de partículas, formación de incrustaciones y deposición orgánica e inorgánica [32]. Aun así, el transporte de catalizadores en un medio aceitoso en el reservorio es fundamental para poner en contacto dicho material con el crudo [33]. El transporte de partículas en reservorios muy estrechos puede ser un desafío, un factor importante a considerar es la permeabilidad del yacimiento [34]. Los nanomateriales (NM) pueden ser una solución al problema anteriormente mencionado [35] siendo estas definidas como partículas con longitud nominal menor a 100 nm [36]. Además, los NM tienen propiedades únicas debido a su pequeño tamaño y gran área de superficie por unidad de volumen. Como resultado, pueden ser útiles en muchas aplicaciones que incluyen la exploración y producción de petróleo y gas.

---

[31] U. U. Amanam, H. Zeng, and A. R. Kovscek, "Nanoparticle delivery to porous media via emulsions and thermally induced phase inversion," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 581, no. June, p. 123614, 2019.

[32] Schlumberger Limited, "Daño de la formación," *Oilfield Glossary*, 2020. [Online]. Available: [https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional\\_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.) [Accessed: 27-Sep-2020].

[33] A. Zamani, B. Maini, and P. Pereira-almao, "Experimental Study on Transport of Ultra-Dispersed Catalyst Particles in Porous Media," *Energy Fuels*, vol. 62, no. 8, pp. 4980–4988, 2010.

[34] Y. H. Shokrlu and T. Babadagli, "Transportation and Interaction of Nano and Micro Size Metal Particles Injected to Improve Thermal Recovery of Heavy-Oil," 2011.

[35] M. Rezaei, M. Schaffie, and M. Ranjbar, "Thermocatalytic *in situ* combustion: Influence of nanoparticles on crude oil pyrolysis and oxidation," *Fuel*, vol. 113, pp. 516–521, 2013.

[36] C. Tanarro and V. Gálvez, "Nanopartículas : ¿ un riesgo pequeño ?," *Cent. Nac. Nuevas Tecnol. Madrid. INSHT*, 2009.

La capacidad de medir y manipular la materia a escala nanométrica hace posible una nueva generación de materiales con propiedades mecánicas, ópticas, de transporte y magnéticas mejoradas. La transición de micro a nanopartículas puede conducir a cambios en las propiedades físicas y químicas de un material [37].

Los catalizadores utilizados pueden estar basados en (NM) de metales de transición, los cuales presentan una alta actividad catalítica [38]. Los óxidos de metales de transición como Sc, Ti, V, Cr, Mn son considerados los más estables comparados con otros metales y con mejor resistencia al envenenamiento [39] es decir que no reducen su actividad catalítica [40], [41]. El dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) es económico y no tóxico [42], con diversas fases que le confiere aplicaciones en el campo de baterías, catálisis, plantas de tratamiento de agua, industria y productos químicos [43], [44]. Además, la morfología de este compuesto desempeña un papel clave en la determinación de sus propiedades [45].

---

[37] S. Singh and R. Ahmed, "Vital Role of Nanopolymers in Drilling and Stimulation Fluid Applications," in SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Florence, Italy, 19–22 September 2010., 2010, no. September, pp. 19–22.

[38] N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Comparative oxidation of adsorbed asphaltene onto transition metal oxide nanoparticles," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 384, no. 1–3, pp. 145–149, 2011.

[39] R. Cristina and G. P. Escobar, "Catalizadores Basados en Óxidos Mixtos de Fe-Mn para la Combustión de n-hexano," Universidad Nacional de Ingeniería, 2012.

[40] B. G. Fernando Moisés, "Estudio del catalizador  $TiO_2$  soportado en films de alcohol polivinílico en la degradación del colorante negro reactivo 5 ", Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2014.

[41] C. E. de Plásticos, "Envenenamiento de un catalizador," 2020. .

[42] Y. Tang, S. Zheng, Y. Xu, X. Xiao, H. Xue, and H. Pang, "Advanced batteries based on manganese dioxide and its composites," *Energy Storage Mater.*, vol. 12, no. November 2017, pp. 284–309, 2018.

[43] J. Kawai and I. Ohtani, "A facile hydrothermal recovery of nano sealed  $MnO_2$  particle from waste batteries : An advanced material for electrochemical and environmental applications A facile hydrothermal recovery of nano sealed  $MnO_2$  particle from waste batteries : An advanced mater," in *Materials Science and Engineering*, 2016.

[44] K. Kumar, Karikkat, "Synthesis , Characterization of Nano  $MnO_2$  and its Adsorption Characteristics Over an Azo Dye," *J. Mater. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 27–31, 2014.

[45] W. Wang et al., "Synthesis of  $MnO_2$  nanoparticles with different morphologies and application for improving the fire safety of epoxy," *Composites*, vol. 95, pp. 173–182, 2017.

Los NM pueden mejorar la calidad de los líquidos producidos en los procesos de recobro [46], además son fácilmente transportables en medios porosos, ya que suelen ser más pequeños que los poros de las rocas del reservorio que se encuentran comúnmente en el rango de 25 a 50  $\mu\text{m}$  [47], [48]. Adicionalmente, hay estudios sobre nanomateriales híbridos que tienen un rol emulsificante y reducen la tensión interfacial [49], [50] con potenciales aplicaciones en la CIS.

La combinación de diferentes materiales orgánicos e inorgánicos permite la preparación de NM híbridos, que pueden tener aplicación desde agentes de administración de medicamentos en biomedicina, cosmética e industrias alimentarias hasta aplicaciones de recubrimiento en ciencia de materiales [51], [52]. Dentro de ellos se encuentran los nanomateriales Janus (JNM), cuyo nombre hace alusión al dios romano de doble cara Janus [53], estos nanomateriales poseen dos caras distintas y propiedades multifuncionales que no se pueden observar en los componentes individuales [54].

---

[46] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira-almao, "Transport Behavior of Multimetallic Ultradispersed Nanoparticles in an Oil-Sands-Packed Bed Column at a High Temperature and Pressure," *Energy Fuels*, 2012.

[47] M. Rezaei, M. Schaffie, and M. Ranjbar, "Thermocatalytic in situ combustion: Influence of nanoparticles on crude oil pyrolysis and oxidation," *Fuel*, vol. 113, pp. 516–521, 2013.

[48] A. Amrollahi, N. Hosseinpour, A. Bahramian, and A. Vatani, "Physicochemical and Engineering Aspects In-situ upgrading of reservoir oils by in-situ preparation of NiO nanoparticles in thermal enhanced oil recovery processes," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 520, pp. 289–300, 2017.

[49] T. Parpaite, B. Otazaghine, A. S. Caro, A. Taguet, R. Sonnier, and J. M. Lopez-Cuesta, "Janus hybrid silica/polymer nanoparticles as effective compatibilizing agents for polystyrene/polyamide-6 melted blends," *Polymer (Guildf.)*, vol. 90, pp. 34–44, 2016.

[50] S. Golshokoh, A. Ramazani S.A., and M. Hekmatzadeh, "Using Hybrid Silica Nanoparticles-Copolymer with Novel Micro-Model for Enhanced Oil Recovery," *Sci. Iran.*, vol. 0, no. 0, pp. 0–0, 2017.

[51] U. Z. Anika Schrade, Katharina Landfestera, "Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase polymerization," *Chem Soc Rev*, vol. 42, pp. 6823–6839, 2013.

[52] D. Kumar and V. A. Amirtham, "A review on preparation, characterization, properties and applications of nanofluids," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 21–40, 2016.

[53] B. S. Pradhan, L. Xu, and S. Chen, "Janus Nanoparticles by Interfacial Engineering," *Adv. Funct. Mater.*, pp. 2385–2392, 2007.

[54] A. Li et al., "A facile fabrication route for binary transition metal oxide-based Janus nanoparticles for cancer theranostic applications," *Nano Res.*, vol. 11, no. 10, pp. 5735–5750, 2017.

Controlando la química superficial de los nanomateriales tipo Janus es posible modificar su comportamiento hidrofílico/hidrofóbico por lo que son surfactantes y catalizadores promisorios [55]. Este tipo de nanomateriales poseen una selectividad de fase y catalizadores para reacciones de oxidación con un impacto en recobro mejorado de petróleo [56]. Es por esto por lo que Resasco [56] estudió la aplicación de nanopartículas híbridas que se ubican en la interfaz agua/aceite (para reacciones de recobro mejorado) tipo nanotubos de carbono de paredes múltiples, nanotubos de carbono de pared simple y nanopartículas anfifílicas Janus, y encontró que las partículas Janus son muy efectivas para actuar como soportes de catalizador.

Los JNM se pueden preparar a través de diversos métodos de funcionalización, uno de los cuales es denominado emulsión de Pickering, que permite la protección parcial de las superficies de las nanopartículas entre interfaces líquido/líquido mientras que la otra parte de la superficie es modificada con agentes físicos o químicos [57].

Se puede inferir que este tipo de nanomateriales podrían propagarse a través de los medios porosos y alcanzar la fase oleica [56]. El reto de la industria petrolera es entonces, inyectar estos catalizadores al yacimiento a través del medio poroso. Para tal fin, es fundamental que los sistemas catalíticos formen nanofluidos estables para poder transportarlas a través del pozo inyector [58]. Por tanto, existe la necesidad de formular nanofluidos estabilizados mediante partículas Janus con gran potencial de aplicación en el campo del recobro mejorado.

---

[55] Z. Wu et al., "Janus nanoarchitectures: From structural design to catalytic applications," *Nano Today*, 2018.

[56] S. Drexler, J. Faria, M. P. Ruiz, J. H. Harwell, and D. E. Resasco, "Amphiphilic Nanohybrid Catalysts for Reactions at the Water / Oil Interface in Subsurface Reservoirs," 2012.

[57] C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, and D. Polpanich, "Preparation of Janus colloidal particles via Pickering emulsion : An overview," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 439, pp. 35–42, 2013.

[58] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira Almaso, "Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges," *Appl. Energy*, vol. 133, pp. 374–387, 2014.

En esta investigación se busca estudiar el efecto de variables de síntesis de materiales Janus basados en  $\text{MnO}_2$  a través del método de emulsión Pickering para la estabilización de nanofluidos con potenciales aplicaciones en recobro mejorado de petróleo.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el efecto de variables de síntesis de materiales Janus basados en dióxido de manganeso con potenciales aplicaciones en recobro mejorado de petróleo.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Analizar el efecto del grado de modificación por agente funcionalizante orgánico superficial siguiendo una ruta tipo emulsión Pickering sobre las propiedades anfífilas de los materiales tipo Janus de dióxido de manganeso.

Determinar la influencia de la hidrofiliidad de los nanomateriales tipo Janus sobre la formación de nanofluidos.

## 2. ANÁLISIS DEL EFECTO DEL GRADO DE MODIFICACIÓN POR AGENTE FUNCIONALIZANTE ORGÁNICO SUPERFICIAL SIGUIENDO UNA RUTA TIPO EMULSIÓN PICKERING SOBRE LAS PROPIEDADES ANFIFÍLICAS DE LOS MATERIALES TIPO JANUS DE DIÓXIDO DE MANGANESO.

### Resumen

En este capítulo se funcionalizaron nanomateriales tipo Janus de dióxido de manganeso por medio de la ruta de Emulsión Pickering con ácidos carboxílicos (ácido adípico y ácido hexanoico) y posteriormente otra funcionalización con (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES). Se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de estos nanomateriales y se determinó que tienen carácter tipo Janus, se estableció también la influencia del grado de funcionalización sobre la hidrofobicidad de estos materiales. El análisis de resultados muestra que hay influencia del tipo de agente funcionalizante sobre la suspensión del material en suspensiones acuosas estabilizadas con  $MnO_2$  y hay relación directa entre el porcentaje de agente funcionalizante agregado y la hidrofobicidad del material funcionalizado.

### 2.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales basados en dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) son de interés debido a su fácil síntesis y propiedades catalíticas [59], [60]. El  $MnO_2$  tiene campos de aplicación en fotónica, fluidos magnéticos y resonancia magnética [61], además posee baja toxicidad, es compatible con el medio ambiente y de bajo costo comparado con otros óxidos de metales de transición [42], [62].

---

[59] S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, R. Zong, and Y. Zhu, "Effect of Phase Structure of  $MnO_2$  Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 5307–5315, 2008.

[60] T. Farid, A. Islam, A. Masood, F. Iqbal, M. Y. Ra, and A. Razaq, "Fabrication and characterization of  $MnO_2$  based composite sheets for development of flexible energy storage electrodes," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. March, pp. 11397–11401, 2018.

[61] J. . Sherin, J. K. Thomas, and S. Manoj, "Facile Synthesis and Characterization of Pyrolusite,  $\beta$ - $MnO_2$ , Nano Crystal with Magnetic Studies," *Int. J. Sci. Eng. Appl.*, vol. 4, no. 5, pp. 250–252, 2015.

[62] A. R. Mainar et al., "Manganese oxide catalysts for secondary zinc air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance," *Electrochim. Acta*, vol. 217, pp. 80–91, 2016.

El  $\text{MnO}_2$  se puede sintetizar a través de diferentes métodos, entre ellos están: coprecipitación, reducción sonoquímica, microemulsión, procesos en fase sólida, sol-gel, síntesis electroquímica, hidrólisis homogénea, proceso de microondas y método hidrotérmico [60], [63].

El dióxido de manganeso puede formar diferentes tipos de polimorfos cristalográficos como  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\lambda$ - y  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  cuando la unidad cristalina fundamental forma octaedros de  $\text{MnO}_6$  [42], [59], [64]. La fase  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , conocida como pirolusita, es la forma más estable termodinámicamente del  $\text{MnO}_2$  y su estructura simétrica es fácilmente obtenida [61], [65], [66]. En el presente trabajo se sintetizó  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  por un método hidrotérmico con el fin de estudiar la pirolusita en la estabilización de nanofluidos para su posible aplicación en recuperación mejorada de petróleo. En el recobro mejorado de petróleo mediante la inyección de tensioactivos y polímeros se consigue una mejor movilidad de petróleo por la disminución de la tensión interfacial. La mayoría de los procesos de recobro mejorado de petróleo buscan aumentar el número capilar para aumentar el factor de recuperación, una tecnología para aumentar este factor es reducir los efectos interfaciales mediante la disminución de la tensión interfacial [67].

---

[60] T. Farid, A. Islam, A. Masood, F. Iqbal, M. Y. Ra, and A. Razaq, "Fabrication and characterization of  $\text{MnO}_2$  based composite sheets for development of flexible energy storage electrodes," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. March, pp. 11397–11401, 2018.

[61] J. . Sherin, J. K. Thomas, and S. Manoj, "Facile Synthesis and Characterization of Pyrolusite,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , Nano Crystal with Magnetic Studies," *Int. J. Sci. Eng. Appl.*, vol. 4, no. 5, pp. 250–252, 2015.

[63] P. Voma, "Mesoporous manganese oxide for the degradation of organophosphates pesticides," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, pp. 2634–2642, 2016.

[64] S. Jana, S. Basu, S. Pande, S. K. Ghosh, and T. Pal, "Shape-selective synthesis, magnetic properties, and catalytic activity of single crystalline  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 44, pp. 16272–16277, 2007.

[65] Y. Wang, Y. Lv, and H. Chen, "Catalytic oxidation of NO over  $\text{MnO}_2$  with different crystal structures," *RSC Adv.*, 2016.

[66] K. J. Takeuchi, S. Z. Yau, M. C. Menard, A. C. Marschilok, and E. S. Takeuchi, "Synthetic Control of Composition and Crystallite Size of Silver Hollandite,  $\text{Ag}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ : Impact on Electrochemistry," *Appl. Mater. Interfaces*, pp. 3–10, 2012.

[67] L. J. Giraldo, "Diseño y Evaluación de Nanomateriales tipo Janus para Aplicaciones en Procesos de Recobro Químico Mejorado (EOR)," Universidad Nacional De Colombia, 2019.

Aun cuando algunos nanomateriales poseen excelentes propiedades fisicoquímicas como alta actividad catalítica [38] y propiedades térmicas, magnéticas, eléctricas, químicas y catalíticas adicionales [47], [68], no cuentan con propiedades superficiales para aplicaciones específicas [69], por ejemplo al usarse solo las nanopartículas, no son suficientemente activas para reducir la tensión interfacial en la interface agua/aceite de algún yacimiento [70]. Por tanto, la modificación de la superficie o funcionalización es ampliamente usada para cambiar las propiedades físicas y químicas de la superficie de los materiales [69], [71]. Un interés en la funcionalización de superficies es estabilizar nanopartículas contra la aglomeración y hacerlas compatibles con otra fase [72].

La funcionalización química es ampliamente usada para obtener propiedades que no son vistas en los materiales originales [73]. Un ejemplo de funcionalización química es la funcionalización por medio de la ruta de emulsión Pickering. Este método se basa en preparar una emulsión de cera y agua, una fracción de las partículas se enmascara en la cera y la otra puede modificarse químicamente [57], [74]. Con este método se pueden producir grandes cantidades (es decir, a escala de gramos) de nanomateriales tipo Janus [75], [76].

---

[68] T. Zhang, D. A. Espinosa, K. Y. Yoon, A. R. Rahmani, and H. Yu, "Engineered Nanoparticles as Harsh-Condition Emulsion and Foam Stabilizers and as Novel Sensors," in Offshore Technology Conference held in Houston, Texas, USA, 2–5 May 2011., 2011.

[69] M. A. Neouze and U. Schubert, "Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands," *Monatshefte für Chemie*, vol. 139, no. 3, pp. 183–195, 2008.

[70] A. Bera and H. Belhaj, "Application of nanotechnology by means of nanoparticles and nanodispersions in oil recovery - A comprehensive review," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 34, pp. 1284–1309, 2016.

[71] Y. Liu et al., *Mesoporous Carbon-Based Composites for Adsorption of Heavy Metals*. Elsevier Inc., 2019.

[72] R. C. Doty, T. R. Tshikhudo, M. Brust, and D. G. Fernig, "Extremely stable water-soluble Ag nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 18, pp. 4630–4635, 2005.

[73] L. Zuccaro, J. Krieg, A. Desideri, K. Kern, and K. Balasubramanian, "Tuning the isoelectric point of graphene by electrochemical functionalization," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–13, 2015.

[74] A. Zenerino, C. Peyratout, and A. Aimable, "Synthesis of fluorinated ceramic janus particles via a pickering emulsion method," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 450, pp. 174–181, 2015.

[75] A. Perro, S. Ravaine, E. Bourgeat-lami, and E. Dugué, "Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, pp. 3745–3760, 2005.

[76] Z. Xiao, H. Cao, X. Jiang, and X. Z. Kong, "Pickering Emulsion Formation of Paraffin Wax in an Ethanol-Water Mixture Stabilized by Primary Polymer Particles and Wax Microspheres Thereof," *Langmuir*, vol. 34, no. 6, pp. 2282–2289, 2018.

Las partículas Janus son anisotrópicas, es decir, tiene dos regiones de propiedades fisicoquímicas diferentes [77], [78]. P.G. de Gennes planteó por primera vez el concepto de partículas Janus haciendo alusión al dios romano que tiene dos caras para describir partículas con dos lados, uno polar y otro apolar [79]. Las partículas Janus pueden reemplazar surfactantes en la estabilización de las emulsiones debido a que se modifica la humectabilidad de la partícula incrementando la adsorción en la interfaz agua/aceite [74], [78].

La principal ventaja del método de emulsión Pickering es que la fase oleica de la emulsión es una cera, que a temperatura ambiente se solidifica, lo que promueve la inmovilización de las partículas en la superficie de esta. Una vez atrapadas las partículas en la interfaz sólido/líquido, estas no pueden rotar y la parte expuesta hacia la fase acuosa puede modificarse mediante el anclaje de algún grupo químico funcional [80], [81].

En cuanto a los agentes funcionalizantes, se eligieron de acuerdo con su grupo químico funcional. Los agentes de acoplamiento como los silanos con grupos terminales en tiol, amina, alquilo y fenilo son usados para la funcionalización de la superficie de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos. Entre ellos, el más conocido es el 3-aminopropiltriétoxilano (APTES) [82].

---

[77] M. A. Fernandez-Rodriguez, Y. Song, M. Á. Rodríguez-Valverde, S. Chen, M. A. Cabrerizo-Vilchez, and R. Hidalgo-Alvarez, "Comparison of the interfacial activity between homogeneous and Janus gold nanoparticles by pendant drop tensiometry," *Langmuir*, vol. 30, no. 7, pp. 1799–1804, 2014.

[78] Y. Lan et al., "Janus Particles with Varying Configurations for Emulsion Stabilization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 46, pp. 20961–20968, 2019.

[79] P. G. De Gennes, "Soft matter," *Science (80-. )*, vol. 256, no. 5056, pp. 495–497, 1992.

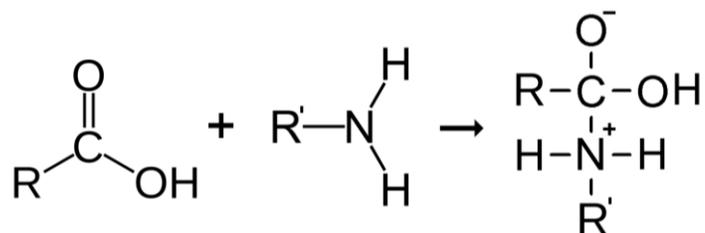
[80] A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, and S. Ravaine, "Production of large quantities of 'Janus' nanoparticles using wax-in-water emulsions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 332, no. 1, pp. 57–62, 2009.

[81] L. Hong, S. Jiang, and S. Granick, "Simple method to produce janus colloidal particles in large quantity," *Langmuir*, vol. 22, no. 23, pp. 9495–9499, 2006.

[82] H. H. Kyaw, S. H. Al-Harhi, A. Sellai, and J. Dutta, "Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 2345–2353, 2015.

Por otra parte, la adición de grupos -COOH pueden aumentar la hidrofiliidad de óxidos metálicos [83]. Por tanto, se eligieron como agentes funcionalizantes dos ácidos carboxílicos, el ácido hexanoico y el ácido adípico, y un aminosilano, el APTES. Además, una vez funcionalizado el MnO<sub>2</sub> con los ácidos, los grupos carboxilo terminales podrían reaccionar con la función amino del APTES [74], como se muestra en la Figura 2. Estas reacciones son importantes porque se podrían realizar diferentes funcionalizaciones de acuerdo con la interacción de los grupos funcionales.

**Figura 2.** Reacción de la unión del grupo carboxilo con el grupo amino. R es cadena carbonada del ácido y R' parte restante del APTES sin el grupo amino



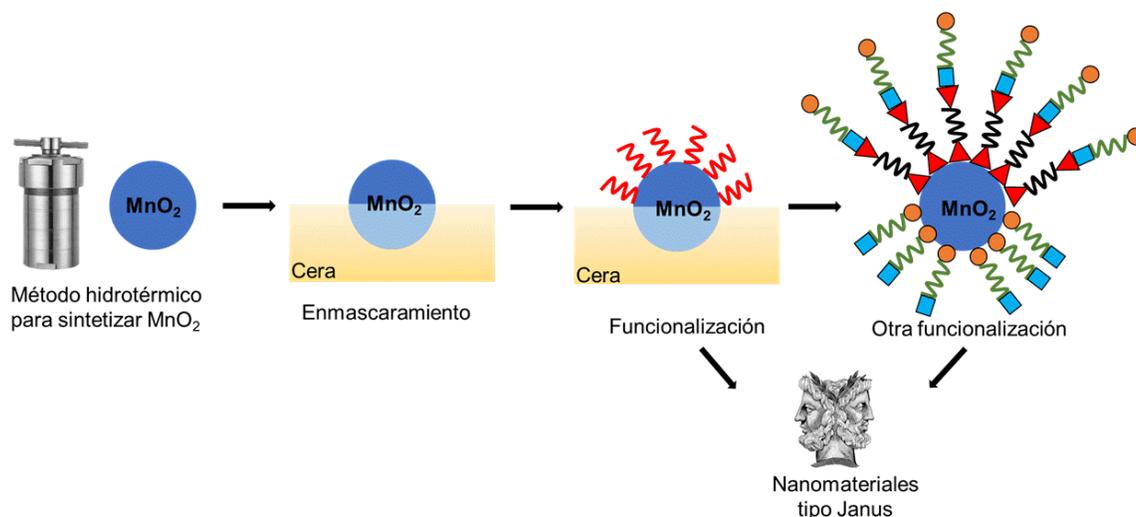
Por tanto, en este apartado se propone estudiar la funcionalización de nanomateriales basados en dióxido de manganeso con dos ácidos carboxílicos de igual longitud de cadena (ácido hexanoico y ácido adípico) por medio de la ruta de emulsión Pickering para obtener nanomateriales tipo Janus.

Una ventaja de esta ruta es que, al liberar las partículas de la cera, el lado que estaba atrapado posteriormente queda libre para una siguiente funcionalización, luego se propone hacer otra funcionalización con APTES, formando también nanomateriales tipo Janus.

[83] M. A. A. Mohd Abdah, N. Abdul Rahman, and Y. Sulaiman, "Ternary functionalised carbon nanofibers/polypyrrole/manganese oxide as high specific energy electrode for supercapacitor," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 7, pp. 8433–8439, 2019.

La motivación de este trabajo es modificar la química superficial del  $\text{MnO}_2$  para formular nanomateriales tipos Janus, y posteriormente pueda ser usado como catalizador en procesos de recobro mejorado de petróleo. Un esquema que resume el tema de este capítulo se ilustra a continuación.

Figura 3. Esquema resumen del capítulo 1



## 2.2 EXPERIMENTACIÓN

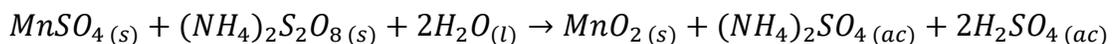
En esta sección, se explica cómo se realizó la síntesis y determinación de propiedades fisicoquímicas del  $\text{MnO}_2$ , así como la funcionalización y caracterización de nanomateriales tipo Janus basados en  $\text{MnO}_2$ .

### Reactivos

En esta etapa se utilizaron los siguientes reactivos: Etanol absoluto para análisis, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) 98%p de pureza, ácido hexanoico  $\geq 98\%$ , APTES  $\geq 98\%$ , diclorometano para análisis e hidróxido de sodio para análisis 99%p fueron provistos por Sigma Aldrich. Ácido adípico, 99%p de pureza, y parafina (21°C-53°C) de Carlo Erba fueron utilizados. Sulfato de manganeso II monohidratado ( $\text{MnSO}_4$ ) 97%p y persulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) 98%p fueron

suministrados por Panreac. Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional. Se usó agua desionizada (18MΩ cm a 25°C).

**2.2.1 Síntesis de MnO<sub>2</sub>.** La ruta de preparación del dióxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) se basó en un protocolo previamente reportado [84]. Se utilizaron como reactivos MnSO<sub>4</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> siguiendo la ruta de reacción:



Reacción 1

Para la síntesis, cantidades equimolares (0.008 mol) de los reactivos se disolvieron en 40 mL de agua desionizada a temperatura ambiente y dicha solución se introdujo en un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón [45]. El sistema de reacción se sometió a 140 °C por 12 h. Los productos de la reacción se centrifugaron a 3000 rpm por 10 min y se lavaron con agua desionizada hasta obtener un pH~5, se recuperaron nuevamente en centrífuga y se secaron a 60 °C. Este material se denominará MnO<sub>2</sub> para el documento.

**2.2.2 Funcionalización de nanomateriales de MnO<sub>2</sub>.** La funcionalización del dióxido de manganeso se realizó con dos metodologías. La primera, denominada funcionalización tipo emulsión Pickering, se basó en los trabajos de Perro y colaboradores [85]; para ello, se preparó una suspensión 1.48 %p/p de MnO<sub>2</sub> en una solución 6.7% p/p de etanol/agua. La suspensión se dispuso en un baño de ultrasonido por 5 min y luego se le adicionó un surfactante catiónico, CTAB, en una concentración 10.2x10<sup>-4</sup> M; siendo esta concentración mayor a la concentración micelar crítica (CMC) del CTAB en agua (CMC=9.2x10<sup>-4</sup> M).

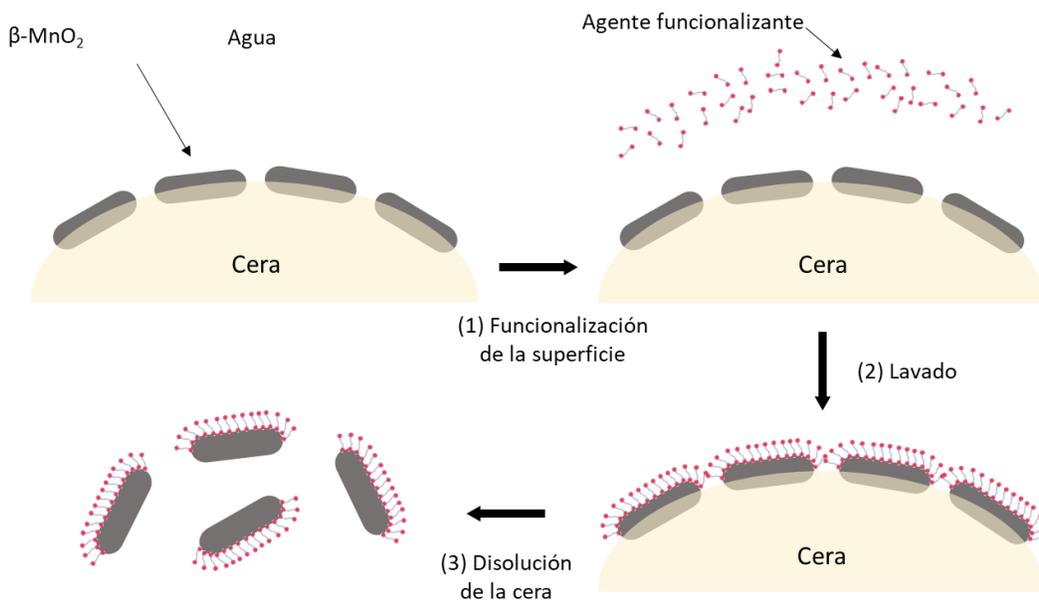
---

[84] X. Wang and L. Yadong, "Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods," Chem. - A Eur. J., vol. 9, no. 1, pp. 300–306, 2003.

[85] A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, and S. Ravaine, "Production of large quantities of ' Janus ' nanoparticles using wax-in-water emulsions," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 332, pp. 57–62, 2009.

Posteriormente, la suspensión se agitó a 750 rpm y se calentó hasta 60 °C. Paralelamente, 1 g de parafina por cada 15 mL de solución fue fundido a 60 °C y añadida a la suspensión anterior formando una emulsión, manteniendo la temperatura y agitación constante por 15 min. Pasado este tiempo, la emulsión fue súbitamente enfriada con un baño de hielo [76], permitiendo que la cera se solidificara y los sólidos quedaran atrapados en la cera, llevando así la funcionalización selectiva de una de sus caras. (Ver **Figura 4**).

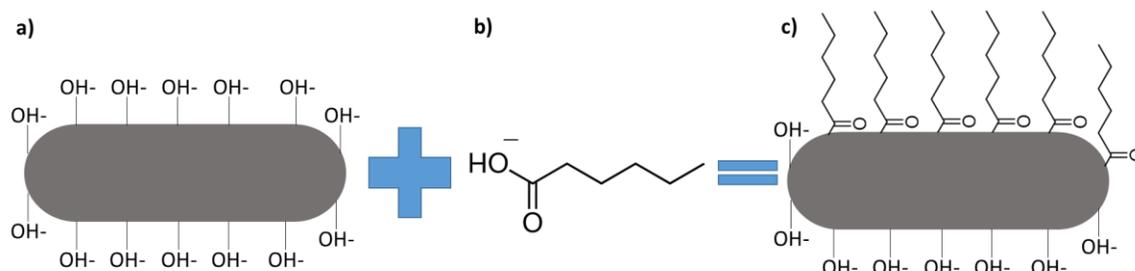
**Figura 4.** Esquema del proceso de funcionalización mediante el método de emulsión Pickering



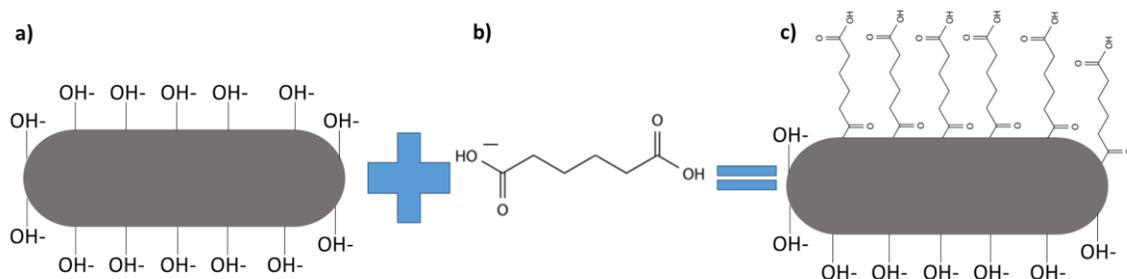
Para la funcionalización, se agregó cierta cantidad de agente funcionalizante disuelto en una solución 5M de NaOH, formando una solución básica con un pH mayor al  $pK_a$  de los ácidos carboxílicos ( $pK_a$  ácido adípico= 4.42 y 5.42,  $pK_a$  ácido hexanoico=4.88) y se le adicionó a la emulsión anterior. Esta mezcla se dejó agitando por 24 h a 400 rpm a temperatura ambiente. Para recuperar los sólidos funcionalizados, se disolvió la cera con diclorometano, posterior a ello, el material se centrifugó 3 veces con ciclos de 5 min a 3000 rpm y posteriormente se hicieron

3 lavados con etanol para remover excesos. El sólido obtenido se secó a 60 °C por 2 h. Los agentes funcionalizantes a estudiar para esta metodología siguiendo la emulsión Pickering fueron: ácido hexanoico y ácido adípico. Las hipótesis que guiaron de la funcionalización se ilustran en la **Figura 5** para el ácido hexanoico (AH) y en la **Figura 6** para el ácido adípico (AA). En este trabajo, se nombra  $MnO_2@AH$  y  $MnO_2@AA$  a los materiales de  $MnO_2$  funcionalizados con ácido hexanoico y ácido adípico, respectivamente, por medio de la ruta mencionada anteriormente; el símbolo @ hace referencia a la funcionalización tipo Janus.

**Figura 5.** Hipótesis de funcionalización tipo Pickering con ácido hexanoico. **a)**  $MnO_2$ . **b)** Molécula de ácido hexanoico (AH) desprotonado. **c)**  $MnO_2$  funcionalizado con AH ( $MnO_2@AH$ )



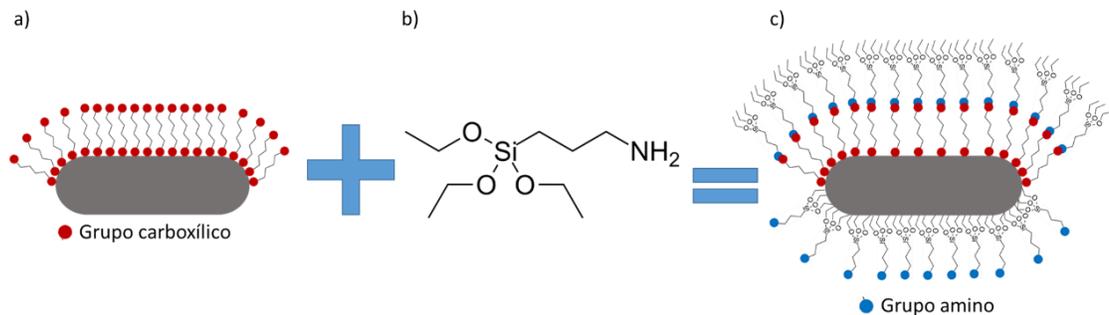
**Figura 6.** Hipótesis de funcionalización tipo Pickering con ácido adípico. **a)**  $MnO_2$ . **b)** Molécula de ácido adípico (AA) desprotonado **c)**  $MnO_2$  funcionalizado con AA ( $MnO_2@AA$ )



La segunda metodología fue propuesta por la autora, en el cual se realizó una funcionalización directa del material sin favorecer alguna de sus partes, el agente funcionalizante a estudiar fue el APTES. En este caso el material base fue el

nanomaterial Janus con ácido adípico por el método de emulsión Pickering, de tal manera que el APTES pudiera anclarse al MnO<sub>2</sub> y/o al MnO<sub>2</sub> con ácido adípico, dando al material un nuevo carácter Janus, como se ilustra en la **Figura 7**; en este tipo de funcionalización se varió el porcentaje de APTES agregado en 4 niveles (0%, 20%, 60% y 100%, donde el porcentaje indica la relación volumétrica de la solución de APTES a la suspensión de nanomateriales).

**Figura 7.** Hipótesis de funcionalización directa con APTES. **a)** MnO<sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico. **b)** Molécula de APTES. **c)** MnO<sub>2</sub>@AA funcionalizado con APTES.



### 2.2.3 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

**Propiedades cristalinas.** Las fases cristalinas de los nanomateriales se evaluaron mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de polvo BRUKER D8 DISCOVER trabajando en geometría DaVinci y un registro de datos de 2° a 70° provisto de radiación de CuK<sub>α1</sub> y filtro de níquel. El análisis de datos se realizó con el software Diffrac Eva y la base de datos PDF 2004. La ecuación de Scherrer fue usada para calcular el tamaño medio del dominio cristalino, (Ecuación 1):

$$D = 0.9 \left( \frac{\lambda}{b \cos \theta} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X utilizada (0.15418 nm),  $b$  es la anchura a media altura del pico (en radianes) (FWHM) y  $\theta$  el ángulo de Bragg de todos los picos de difracción en grados, de esta manera se calculó el tamaño medio de cristalito para todos los picos de difracción.

**Estado químico superficial.** Los grupos funcionales se observaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada Fourier (FTIR). Se usó un espectrofotómetro (Nicolet iS50) FTIR con un detector ATR, trabajando a 128 escaneos con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  en un rango entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

La composición química superficial de las muestras se determinó mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) con un espectrómetro (plataforma de caracterización de superficie XPS/ISS/UPS-ACenteno, SPECS) equipado con un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Durante el análisis, la presión en la cámara de análisis fue de aproximadamente  $1 \times 10^{-9}$  Pa. Para las mediciones, se utilizó una fuente de rayos X Al-K $\alpha$  monocromatizada (FOCUS 500) que funcionaba a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se ajustó a 100 eV para espectros generales y a 30 eV para espectros de alta resolución. La compensación de la carga superficial se controló utilizando un cañón de electrones (FG 15/40-PS FG 500) que se hizo funcionar a 58  $\mu\text{A}$  y 2.5 eV. Se utilizó la energía de enlace del C a 284.8 eV del carbono como referencia de calibración; el análisis de los datos se realizó con el software CasaXPS usando la librería SPECS Prodigy.

El punto isoeléctrico (PI) de los materiales se determinó por medio de titulación potenciométrica. Para ello, se añadieron 10 mL de suspensión acuosa 10 ppm de cada material a analizar a 40 mL de solución 0.1M  $\text{NaNO}_3$  y se dejó agitando por media hora. La titulación se llevó a cabo con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NaOH}$  0.05 M y se midió la movilidad electroforética por triplicado con pasos de 0.4 de pH. Esto se llevó a cabo para cada muestra desde el pH inicial hasta un pH=11 para la titulación básica y desde el pH inicial hasta un pH=3 para la titulación ácida. La titulación se llevó a cabo en un analizador de partícula LiteSizer500 (Anton Paar) acoplado a un titulador automático (Metrohm) por medio de una titulación potenciométrica automática.

El grado hidrofílico/hidrofóbico de los materiales se caracterizó midiendo el ángulo de contacto entre la superficie del material y una gota de agua en una atmósfera de aire a temperatura ambiente. La medida se realizó con el software ADVANCE en un

analizador de tamaño de gota DSA24E (KRÜSS) ajustando el modelo de Young-Laplace; para ello, se dispusieron 12  $\mu\text{L}$  de agua desionizada sobre la muestra. La medida se realizó 3 veces y se reporta con el promedio de las mediciones y su respectiva desviación estándar. Para la preparación de las muestras, se dispusieron gota a gota 800  $\mu\text{L}$  de suspensión acuosa 200 ppm de cada material sobre un portaobjetos de vidrio a 60 °C hasta que el agua de cada gota se evaporara, formando una oblea del material sobre el portaobjetos.

**Propiedades texturales.** Se realizaron isotermas de fisisorción de  $\text{N}_2$  medidas a 77K en un equipo 3FLEX (Micromeritics), en un intervalo de presión relativa ( $P/P_0$ ) entre 0.0025 y 0.95. Previamente, se pesaron 0.2 g aproximadamente del material en celdas de 9 mm fabricadas en vidrio de borosilicato por Micromeritics, se desgasificó en vacío a 60 °C por 12 h en un equipo VacPrep061 también de Micromeritics para eliminar la humedad y otras impurezas gaseosas adsorbidas en la muestra. El análisis de los datos fue realizado con el software 3FLEX V.3.02. Se calculó el área superficial por el método Brunauer–Emmett–Teller (BET) [86].

**Propiedades interfaciales.** La estabilidad de suspensiones acuosas de los materiales se midió con respecto al tamaño de aglomerado de los mismos, a través del tiempo. Para tal fin, los sólidos se suspendieron en agua hasta obtener una concentración 100 ppm, se sonicaron por 5 min, se tomó registro fotográfico cada hora por 6 h y tamaño de aglomerado cada 2 h hasta 12 h con el fin de observar la estabilidad de los diferentes materiales en suspensiones acuosas. El tamaño de aglomerado se midió por la técnica *Dynamic Light Scattering* (DLS) la cual se basa en el movimiento browniano de partículas dispersas, con un analizador de partícula LiteSizer 500 (Anton Paar) y las fotos se tomaron con una cámara de 12 MP.

---

[86] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," J. Am. Chem. Soc., vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.

**Propiedades morfológicas.** Las micrografías por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra se obtuvieron usando un microscopio Tecnai F20 Super Twin TMP (FEI) y las imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) se tomaron en un equipo FEG-*Field Emission Gun* (QUANTA FEG 650). Las imágenes se trataron con el software Digital Micrograph para calcular la distancia interplanar; para ello, se realizó un filtrado de máscara de transformada de Fourier (FFT) seguido de analizar un histograma con 10 distancias interplanares, e ImageJ para identificar la distribución de tamaño de las dimensiones del material.

Para corroborar visualmente el comportamiento Janus de los nanomateriales, se impregnaron nanopartículas de oro (AuNPs) a los nanomateriales funcionalizados, para ello se sintetizaron AuNPs *in-situ* en una suspensión acuosa 1000 ppm de los nanomateriales. Siguiendo el método de Turkevich [87], para la preparación de AuNPs, se agregaron 10 mL de HAuCl<sub>4</sub> a un Erlenmeyer con 10 mL de suspensión acuosa 1000 ppm del material y se calentó hasta 95°C a 800 rpm. Seguidamente, se agregó 1 mL de una solución acuosa de 1 %p/v de citrato de sodio; se observó un cambio de color púrpura y se continuó agitando por 15 min a 800 rpm a temperatura ambiente. Los productos sólidos se obtuvieron centrifugando a 3000 rpm por 15 min y llevando los sedimentos a un horno de calentamiento a 60°C por 8 h.

**Propiedades térmicas.** El análisis termogravimétrico, TGA, se realizó en un analizador termogravimétrico TGA 5500 (TA Instruments). Para ello, 6 mg de la muestra en consideración se calentaron con una rampa de 10 °C/min bajo un flujo de aire a 25 mL/min desde 30 °C a 600 °C.

---

[87] W. Wang, C. Ruan, and B. Gu, "Development of gold-silica composite nanoparticle substrates for perchlorate detection by surface-enhanced Raman spectroscopy," *Anal. Chim. Acta*, vol. 567, no. 1 SPEC. ISS., pp. 121–126, 2006.

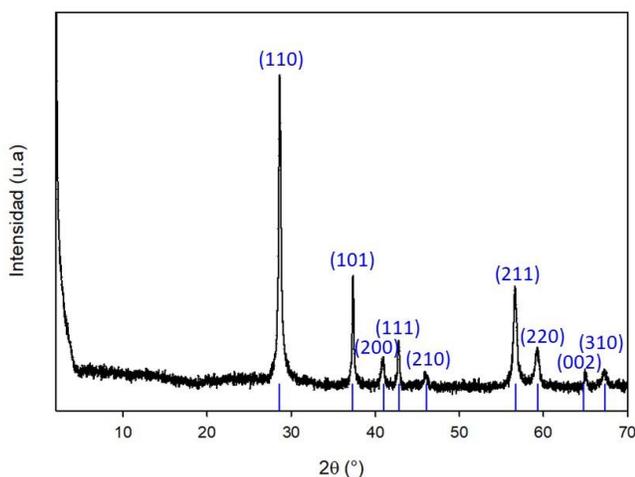
## 2.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado, se hace un análisis y discusión de resultados basados en las caracterizaciones realizadas. Primeramente, en la sección 1.2.1 se hace un estudio de la pirolusita como material base; luego, en la sección 1.2.2 se analiza y compara las funcionalizaciones ejecutadas.

### 2.3.1 MnO<sub>2</sub> sintetizado.

**Cristalinidad.** La **Figura 8** muestra los picos de difracción obtenidos por difracción de rayos X (DRX) para MnO<sub>2</sub>. En el difractograma, se ven picos ubicados en  $2\theta$ : 28.6°, 37.3°, 41.0°, 42.8°, 46.1°, 56.7°, 59.3°, 64.8° y 67.3° atribuidas a los planos (h, k, l) (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), respectivamente. La posición de estos picos de difracción indicó la presencia de la fase pirolusita MnO<sub>2</sub> (JCPDS 24-0735). La presencia de otras fases cristalinas se descartó debido a que todos los picos son correspondientes con la fase previamente mencionada. [59], [65], [88].

*Figura 8.* Difractograma de MnO<sub>2</sub>. Los planos cristalinos (hkl) se describen en cada pico.



[88] H. Wang, Q. Zhao, X. Wang, Y. Zhang, J. Gao, and Y. Fu, "Preparation and performance of b-MnO<sub>2</sub> nanorod@nanoflake (Ni, Co, Mn) oxides with hierarchic mesoporous structure," RSC Adv., vol. 4, pp. 42910–42916, 2014.

Los tamaños de cristalitos calculados con la  $D = 0.9\left(\frac{\lambda}{b\cos\theta}\right)$  Ecuación 1 para cada plano cristalino se muestran en la **Tabla 11** (Anexo A) con un tamaño de cristalito promedio de  $20.5\pm 5.1$  nm y en concordancia con reportes previos [61], [89]. El pico (110) en  $37.3^\circ$  tiene la intensidad más alta del difractograma y es la dirección principal de crecimiento de la pirolusita, el tamaño de cristalito calculado en este pico es 30 nm [90].

Se comprobó por DRX que el material sintetizado corresponde a la fase cristalina  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. En este documento se nombrará la pirolusita sintetizada como MnO<sub>2</sub> y se entiende que es la fase  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

**Propiedades morfológicas.** La **Figura 9** muestra las imágenes de TEM de nanobarras de MnO<sub>2</sub> con las distribuciones de tamaño de dos dimensiones características. El diámetro promedio es  $32\pm 18$  nm y el largo  $873\pm 333$  nm, y es acorde con los trabajos reportados por Cui y Liu [91], [92]. Además, el diámetro de las nanobarras observado en TEM concuerda con el tamaño de cristalito calculado con la Ecuación 1 a partir de los datos de DRX, por lo que se puede concluir que los nanomateriales sintetizados corresponden partículas monocristalinas.

De los resultados de TEM de alta resolución (HRTEM), se calculó la distancia interplanar del plano (110) de la pirolusita, la cual dio  $3.1\pm 0.3$  Å, en concordancia con algunos reportes en la literatura [93].

---

[89] C. Revathi and R. T. R. Kumar, "Electro Catalytic Properties of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  - MnO<sub>2</sub> and  $\gamma$  - MnOOH Nanoparticles: Role of Polymorphs on Enzyme Free H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Sensing," *Electroanalysis*, vol. 29, no. 5, pp. 1481–1489, 2017.

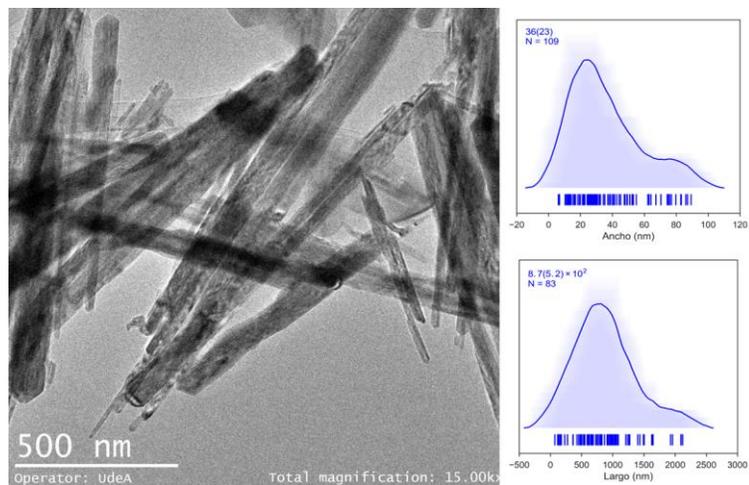
[90] M. S. Selim, Z. Hao, Y. Jiang, M. Yi, and Y. Zhang, "Controlled-synthesis of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods through a  $\gamma$ -manganite precursor route," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 235, no. April, p. 121733, 2019.

[91] H. J. Cui, H. Z. Huang, M. L. Fu, B. L. Yuan, and W. Pearl, "Facile synthesis and catalytic properties of single crystalline  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 14, pp. 1339–1343, 2011.

[92] X. M. Liu, S. Y. Fu, and C. J. Huang, "Synthesis, characterization and magnetic properties of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods," *Powder Technol.*, vol. 154, no. 2–3, pp. 120–124, 2005.

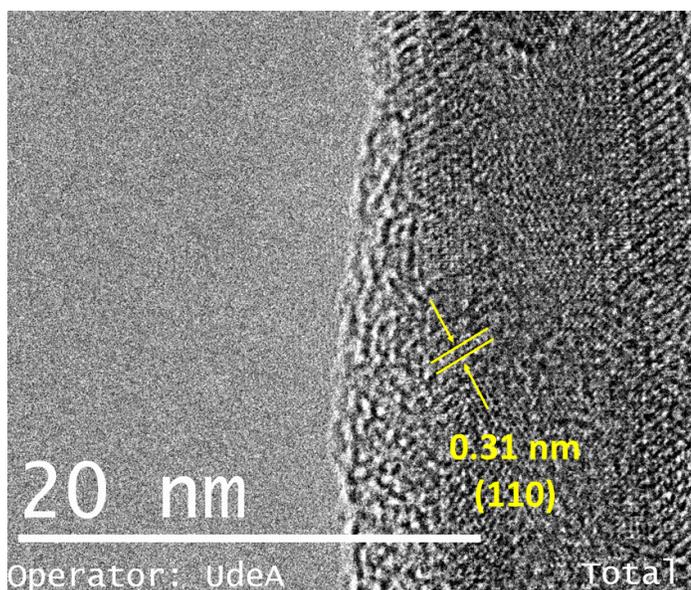
[93] M. S. Selim et al., "Superhydrophobic coating of silicone/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorod composite for marine antifouling," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 570, no. February, pp. 518–530, 2019.

**Figura 9.** Imagen tomada por SEM de pirolusita sintetizada tipo nanobarra con distribuciones de tamaño de sus dimensiones. El histograma desplazado promedio (ASH) fue provisto por el trazador de datos del grupo Buriak



Este valor de la distancia interplanar es acorde con los análisis del software Diffract Eva y algunos reportes en la literatura [88], [94] para los datos de DRX.

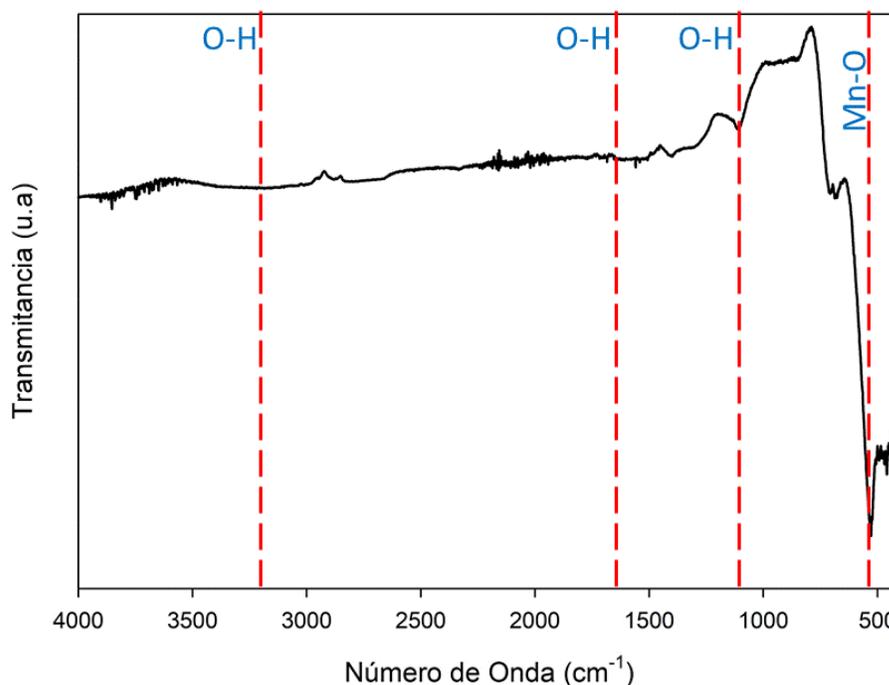
**Figura 10.** Micrografía TEM de alta resolución para MnO<sub>2</sub>



[94] B. Bai, Q. Qiao, J. Li, and J. Hao, "Synthesis of three - dimensional ordered mesoporous MnO<sub>2</sub> and its catalytic performance in formaldehyde oxidation," Chinese J. Catal., vol. 37, no. 1, pp. 27–31, 2016.

**Estado Químico Superficial.** La **Figura 11** muestra el espectro IR del MnO<sub>2</sub> material sintetizado. La banda ancha alrededor de 3300 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones de estiramiento de las moléculas de agua superficial o grupos hidroxilo [95]; el pico a 1630 cm<sup>-1</sup> se asigna a bandas de flexión OH del grupo hidroxilo residual debido a trazas de agua absorbida [61]. La banda alrededor de 1170 cm<sup>-1</sup> corresponde a bandas de flexión Mn-OH [96]. El pico ubicado en 534 cm<sup>-1</sup> indica la vibración Mn-O [89], además de bandas características del enlace Mn-O entre 400 cm<sup>-1</sup> y 800 cm<sup>-1</sup> [95]. Todo lo anterior concuerda con lo reportado para el MnO<sub>2</sub>, por lo que se puede concluir que la síntesis de MnO<sub>2</sub> fue satisfactoria.

*Figura 11. Espectro FTIR-ATR de MnO<sub>2</sub>*

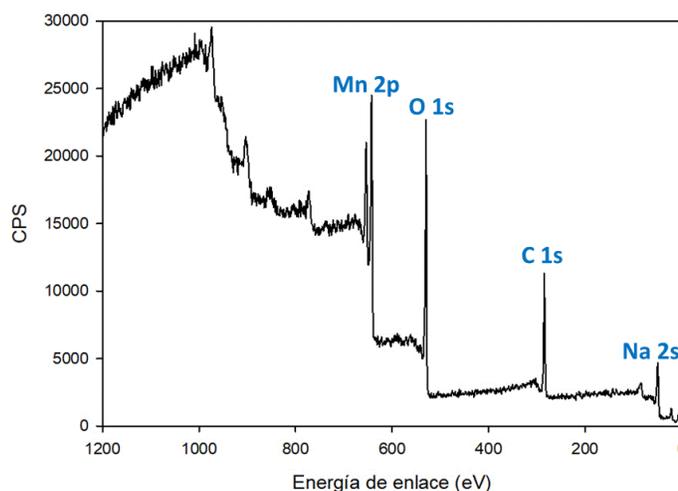


[95] H. Zhang et al., "Efficient removal of Pb(II) ions using manganese oxides: The role of crystal structure," RSC Adv., vol. 7, no. 65, pp. 41228–41240, 2017.

[96] M. Huang et al., "Self-assembly of mesoporous nanotubes assembled from interwoven ultrathin birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanosheets for asymmetric supercapacitors," Sci. Rep., vol. 4, pp. 1–8, 2014.

Para analizar el estado químico superficial del MnO<sub>2</sub> sintetizado se realizó análisis XPS. En la **Figura 12** se observa el espectro general de la muestra, con las señales de los electrones provenientes de los niveles 1s, 1s y 2p del carbono, oxígeno y el manganeso, principalmente y Na 2s por posible contaminación debido a trazas de sodio presente en los reactivos.

**Figura 12.** Espectro General de XPS para MnO<sub>2</sub>. CPS es Cuentas Por Segundo



En la **Tabla 1** se muestran las concentraciones de cada elemento de acuerdo con el análisis de las señales grabadas en alta resolución para el C 1s, O 1s y Mn 2p, concordando con los porcentajes atómicos del espectro general. La posición de los picos es acorde con el trabajo de Hercules y Strohmeier [97] para  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

**Tabla 1.** Resultados XPS del Espectro de alta resolución

Muestra	Elemento	Posición (eV)	Concentración (% at.)
MnO <sub>2</sub>	C 1s	284.8	42.99
	O 1s	529.6	41.47
	Mn 2p	642.2	15.54

[97] B. R. Strohmeier and D. M. Hercules, "Surface spectroscopic characterization of manganese/aluminum oxide catalysts," J. Phys. Chem., vol. 88, no. 21, pp. 4922–4929, 2005.

La mayoría de las muestras que han sido expuestas a la atmósfera podrían tener una cantidad detectable de contaminación por carbono, unos pocos nanómetros de carbono adventicio en una muestra pueden afectar drásticamente el espectro de la muestra, eso explica el pico significativo de  $C_{1s}$  en la **Figura 12** y el porcentaje atómico de carbono en la muestra analizada, siendo la fórmula molecular  $MnO_{2.69}$ . Este valor es diferente al  $MnO_2$  esperado por la elevada cantidad de carbono presente en la muestra referente a materia orgánica, la cual afecta la fórmula molecular de la muestra; aun así, de los óxidos de manganeso, al que más se asemeja dicha fórmula es al  $MnO_2$ .

Los espectros de  $Mn\ 2p_{1/2}$  y  $Mn\ 2p_{3/2}$  fueron encontrados en 654.0 y 642.2 eV, respectivamente, indicando la presencia de iones Mn tetravalentes en el óxido [98], [99]. La separación entre los picos del doblete de  $Mn_{2p}$  fue de 11.8 eV, lo que evidencia el estado de oxidación  $Mn^{4+}$  [100]–[102], ver **Figura 13**.

Se realizó la descomposición del  $Mn\ 2p$  y  $O\ 1s$  con el fin de determinar las especies presentes en la muestra. Para el  $Mn\ 2p_{1/2}$  se encontraron dos especies en 653.6 eV y 655.0 eV y para el  $Mn\ 2p_{3/2}$  tiene dos contribuciones principalmente en 641.9 eV y 645.2 eV correspondiente al estado de oxidación  $Mn^{+4}$  y  $Mn^{+3}$  [95], [103], [104].

---

[98] X. Yang, Y. Makita, Z. H. Liu, K. Sakane, and K. Ooi, "Structural characterization of self-assembled  $MnO_2$  nanosheets from birnessite manganese oxide single crystals," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 26, pp. 5581–5588, 2004.

[99] G. Cheng et al., "Catalytic combustion of dimethyl ether over  $\alpha$ - $MnO_2$  nanostructures with different morphologies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 409, pp. 223–231, 2017.

[100] J. G. Wang, Y. Yang, Z. H. Huang, and F. Kang, "A high-performance asymmetric supercapacitor based on carbon and carbon- $MnO_2$  nanofiber electrodes," *Carbon N. Y.*, vol. 61, pp. 190–199, 2013.

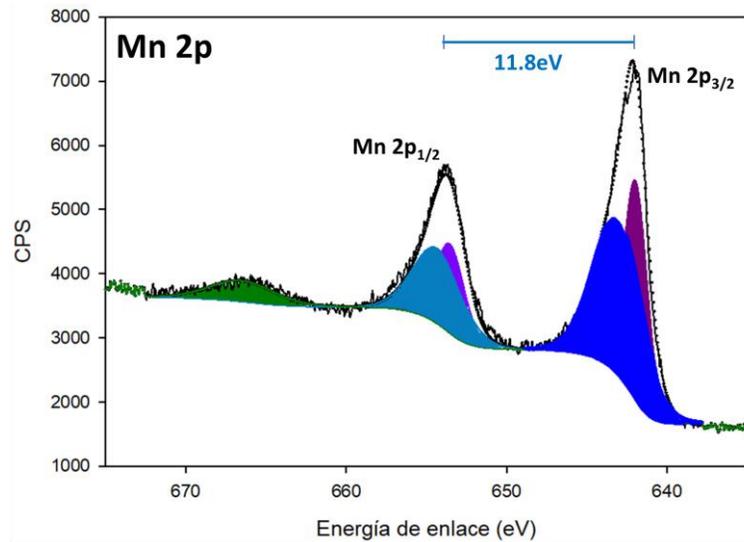
[101] G. Li, Songzhan; Wen, Jian; Mo, Xiaoming; long, Hao; Wang, Haoning; Wang, Jianbo; Fang, "Three-dimensional  $MnO_2$  nanowire/ $ZnO$  nanorod arrays hybrid nanostructure for high-performance and flexible supercapacitor electrode," *J. Power Sources*, vol. 256, pp. 206–211, 2014.

[102] M. A. Stranick, " $MnO_2$  by XPS," *Surf. Sci. Spectra*, vol. 6, no. 1, pp. 31–38, 1999.

[103] H. Chen, Y. Wang, and Y. K. Lv, "Catalytic oxidation of NO over  $MnO_2$  with different crystal structures," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 59, pp. 54032–54040, 2016.

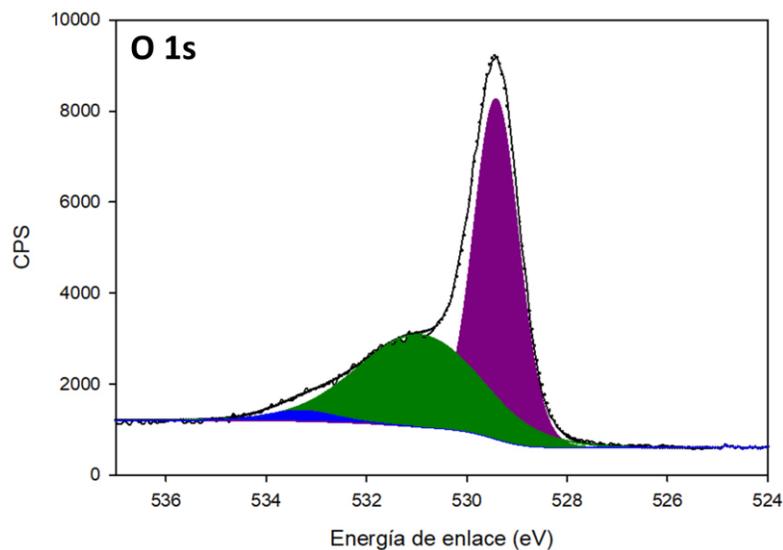
[104] S. Rehman, T. Tang, Z. Ali, X. Huang, and Y. Hou, "Integrated Design of  $MnO_2@Carbon$  Hollow Nanoboxes to Synergistically Encapsulate Polysulfides for Empowering Lithium Sulfur Batteries," *Small*, vol. 13, no. 20, pp. 1–8, 2017.

Figura 13. Espectro XPS de alta resolución para el pico Mn 2p



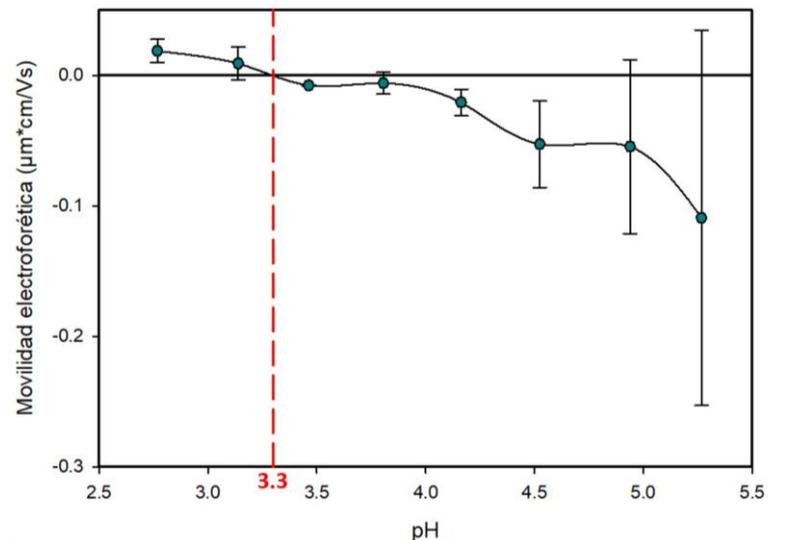
Tres especies de O1s fueron observadas en 529.43 eV, 530.66 eV y 533.47 eV con porcentajes de especies de oxígeno consideradas de 49.8%, 47.0% y 3.2% respectivamente, como se ve en la **Figura 14**. La primera es atribuida a Mn-O, la segunda a oxígeno adsorbido en la superficie tales como O<sub>2</sub><sup>2-</sup> o O<sup>-</sup> y la última a Mn-OH adsorbido y agua molecular [34], [40], [48].

Figura 14. Espectro XPS de alta resolución para el pico O 1s



Otra técnica de caracterización superficial es el punto isoeléctrico (PI), el cual se define como el pH en el cual la carga neta superficial o movilidad electroforética es cero [105]. El PI medido para el  $\text{MnO}_2$  es 3.3, difiere de la pirolusita mineral ( $\text{pH}=7.5$ ) [106] y  $\text{MnO}_2$  sintetizado por coprecipitación ( $\text{pH}=2.5$ ) [107]. Este dato de PI significa que a un pH por encima de este valor la carga neta superficial es negativa, de lo contrario es positiva [73], [95]. El valor exacto del PI puede cambiar considerablemente, dependiendo de factores del material como pureza y la fase cristalina; asimismo, la medición exacta de los puntos isoeléctricos puede ser compleja, por lo que en la literatura se citan valores diferentes para los puntos isoeléctricos de este mismo material.

**Figura 15.** Punto isoeléctrico (PI) del  $\text{MnO}_2$ .  $\text{PI}=3.3$



[105] G. Cornelis, K. Hund-Rinke, T. Kuhlbusch, N. Van Den Brink, and C. Nickel, "Fate and Bioavailability of Engineered Nanoparticles in Soils: A Review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 24, pp. 2720–2764, 2014.

[106] A. Mehdilo and M. Irannajad, "Evaluation of pyrolusite flotation behavior using a cationic collector," *J. Min. Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 982–993, 2014.

[107] L. Coustan, A. Le Comte, T. Brousse, and F. Favier, " $\text{MnO}_2$  as ink material for the fabrication of supercapacitor electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 152, pp. 520–529, 2015.

La medición de ángulo de contacto es el método más común utilizado para cuantificar la humectabilidad de una superficie sólida por un líquido [108]. La clasificación de la hidrofobicidad de una sustancia se determina por el ángulo de contacto, cuando el ángulo de contacto entre una gota de agua y el material forma una esfera con un ángulo de contacto mayor a  $90^\circ$  la superficie es hidrofóbica, materiales súper hidrofóbicos poseen ángulos de contacto mayores a  $150^\circ$ , por el contrario, para superficies hidrofílicas la gota se extiende a lo largo de la superficie y forma ángulos menores a  $90^\circ$  [109], [110]. En cuanto a la afinidad por el agua,  $MnO_2$  resultó ser hidrofílica [111] según la medida de ángulo de contacto entre el material y agua, con un promedio de  $33.8^\circ \pm 2.0^\circ$ . Este valor difiere de algunos reportados en la literatura; por ejemplo, pirolusita mineral presenta ángulo de contacto con respecto al agua de  $71^\circ$  [112]. Otro trabajo reportó microesferas huecas de  $MnO_2$  hidrofílicas sintetizadas por método hidrotérmico y se modificaron con KH-570 para aumentar su hidrofobicidad [111]. Por tanto, la ruta de síntesis de  $MnO_2$  realizada en este trabajo lleva a nanomateriales más hidrofílicos que otras síntesis debido a que las propiedades hidrofílicas de los polimorfos de  $MnO_2$  dependen de las estructuras y composiciones, así como los grados de hidratación de la superficie [113]; la pirolusita mineral posee naturaleza superficial diferente al  $MnO_2$  preparado químicamente (por métodos de reducción, sol-gel, entre otros) [114], una característica del  $\beta$ - $MnO_2$  mineral es que conserva cierto grado de hidrofobicidad.

---

[108] A. Polini and F. Yang, Physicochemical characterization of nanofiber composites. Elsevier Ltd, 2017.

[109] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, N. A. Daud, and Z. A. Talib, Functionalization of graphene oxide via gamma-ray irradiation for hydrophobic materials. Elsevier Inc., 2018.

[110] K. Asmatulu, Ramazan; Waseem, Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers. 2019.

[111] C. Zhang et al., "Synthesis of  $MnO_2$ /poly(n-butylacrylate-co-butyl methacrylate-co-methyl methacrylate) hybrid resins for efficient oils and organic solvents absorption," J. Clean. Prod., vol. 148, pp. 398–406, 2017.

[112] S. RAHIMI, M. IRANNAJAD, and A. MEHDILO, "Effects of sodium carbonate and calcium chloride on calcite depression in cationic flotation of pyrolusite," Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed., vol. 27, no. 8, pp. 1831–1840, 2017.

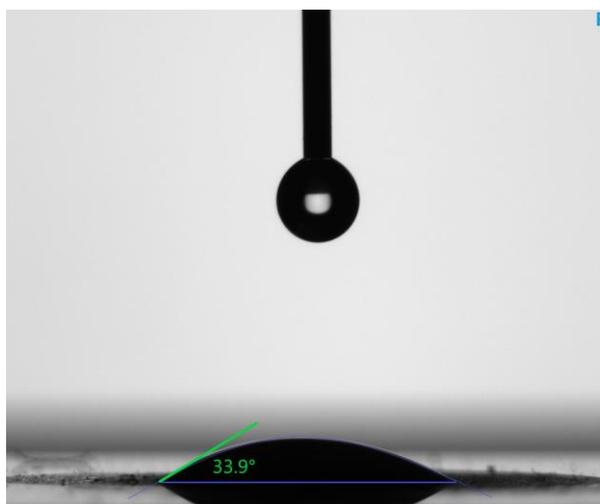
[113] "Flotation processing method of pyrolusite," CN102861674A, 2012.

[114] T. Rakitskaya, A. Truba, G. Dzhyga, A. Nagaevs'ka, and V. Volkova, "Water Vapor Adsorption by Some Manganese Oxide Forms," Colloids and Interfaces, vol. 2, no. 4, p. 61, 2018.

El ángulo de contacto depende de la química del material, la forma de la partícula, las interacciones partícula-partícula [115], la rugosidad de la superficie, impurezas en el sólido y/o en el líquido, entre otros [116]; además, en el  $\text{MnO}_2$  polimórfico, la hidrofobicidad depende de la composición de las fases y sus estructuras, por lo tanto, no se pueden comparar los resultados de ángulo de contacto obtenidos en este trabajo con otros reportados en la literatura con rutas de síntesis diferentes o mezcla de fases.

Un parámetro para tener en cuenta es la metodología con la cual se prepararon las muestras para ser analizadas por ángulo de contacto, la cual puede incurrir en errores de la medida teniendo en cuenta posibles efectos del aire y la homogeneidad de la muestra. A pesar de ello, como se mencionó en la metodología, todas las muestras de ángulo de contacto analizadas posteriormente en este capítulo se prepararon de igual manera con fines comparativos.

*Figura 16. Imagen del ángulo de contacto para  $\text{MnO}_2$ .  $\theta = 33.9 \pm 2.0^\circ$*

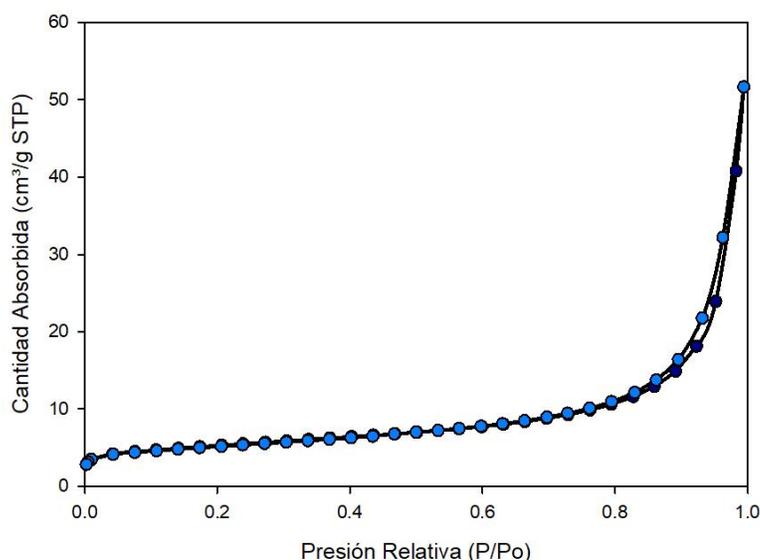


[115] P. B. Kowalczyk and J. Drzymala, "Contact angle of bubble with an immersed-in-water particle of different materials," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 7, pp. 4207–4211, 2011.

[116] R. S. Voronov, D. V. Papavassiliou, and L. L. Lee, "Review of fluid slip over superhydrophobic surfaces and its dependence on the contact angle," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 8, pp. 2455–2477, 2008.

**Propiedades texturales.** Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  se muestran en la **Figura 17**. El  $MnO_2$  tiene isotermas tipo II según la clasificación IUPAC [117] con la ausencia de histéresis, característica de los materiales no porosos. Este resultado es consistente con las imágenes TEM, en las que no hay poros evidentes en la superficie de este material. La superficie específica de  $MnO_2$  fue  $18\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Chen et al [65].

*Figura 17. Isotermas de Fisisorción de  $N_2$  para  $MnO_2$*



**Propiedades térmicas.** La pérdida de peso relacionada con la temperatura, medido con una prueba de TGA para el  $MnO_2$  se analiza a continuación. La pérdida inicial de peso (0.34%) antes de  $100^\circ\text{C}$  se puede relacionar con la deshidratación del material de agua físicamente adsorbida [118], luego la eliminación del agua quimisorbida en la superficie hasta  $220^\circ\text{C}$  aproximadamente, con una pérdida de peso aproximadamente de 0.36% [119].

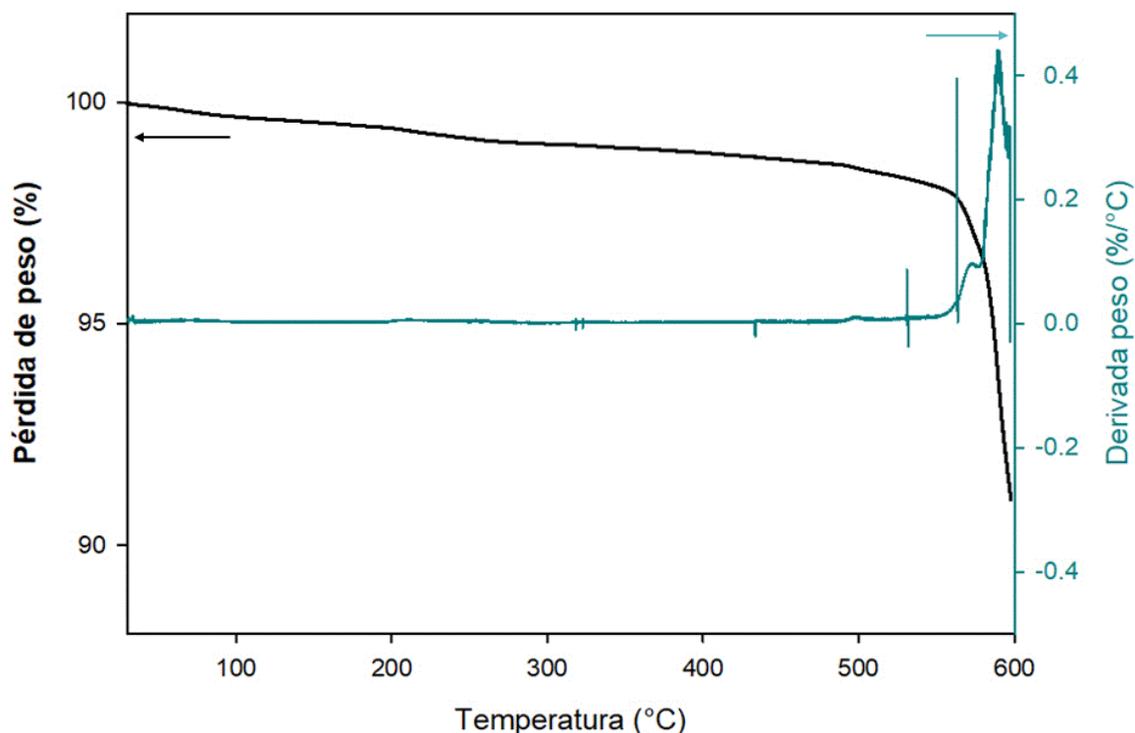
[117] IUPAC, "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems," Pure Appl. Chem., vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.

[118] S. Ghasemi, S. R. Hosseini, and O. Boore-talari, "Sonochemical assisted synthesis  $MnO_2$ /RGO nanohybrid as effective electrode material for supercapacitor," Ultrason. Sonochem., vol. 40, no. August 2017, pp. 675–685, 2018.

[119] S. T. El-Wakeel, R. S. El-Tawil, H. A. M. Abuzeid, A. E. Abdel-Ghany, and A. M. Hashem, "Synthesis and structural properties of  $MnO_2$  as adsorbent for the removal of lead ( $Pb^{2+}$ ) from aqueous solution," J. Taiwan Inst. Chem. Eng., vol. 72, pp. 95–103, 2017.

La escasa pérdida de agua observada por TGA concuerda con los análisis de IR al observar las bandas de OH y XPS al cuantificar las especies de oxígeno relacionadas con el oxígeno adsorbido y agua molecular; sin embargo, no concuerda con los resultados de ángulo de contacto como se discutió anteriormente. Entre 220-550°C ocurre una deshidroxilación del material y aproximadamente en 560 °C se observa una notable pérdida de peso que puede atribuirse a la reducción de manganeso de  $Mn^{+4}$  a  $Mn^{+3}$ , de acuerdo con la reacción  $4MnO_2(s) \rightarrow 2Mn_2O_3(s) + O_2(g)$  (Reacción 2) [118], [120].

*Figura 18. Termograma de  $MnO_2$*



[120] J. W. Long, R. M. Stroud, and D. R. Rolison, "Controlling the pore-solid architecture of mesoporous, high surface area manganese oxides with the birnessite structure," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 285, no. 1-3, pp. 288-294, 2001.

Del análisis de resultados de esta sección se puede concluir que la síntesis de MnO<sub>2</sub> fue satisfactoria, se obtuvieron nanomateriales de MnO<sub>2</sub> tipo pirolusita ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>) sin mezcla de fases cristalinas. Los nanomateriales fueron tipo nanobarras con diámetro promedio de 34 $\pm$ 18 nm y largo 873 $\pm$ 333 nm. A este material se le calculó el punto isoeléctrico (3.3) y el ángulo de contacto con agua (36°). La **Tabla 2** muestra un resumen de las propiedades obtenidas mediante las técnicas de caracterización aplicadas al MnO<sub>2</sub>.

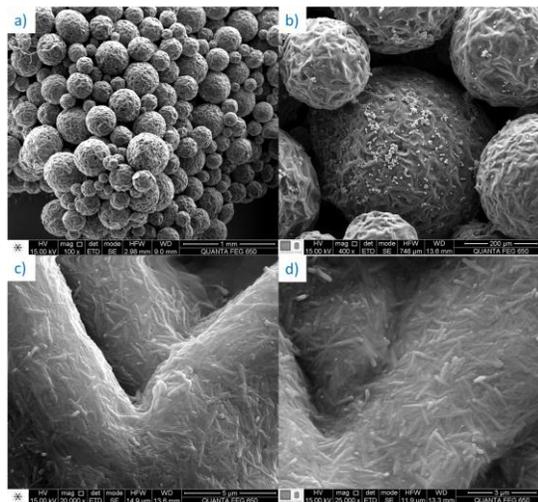
**Tabla 2.** Resumen de técnicas de caracterización de MnO<sub>2</sub>. **Tamaño de cristalito:** obtenido de la ecuación de Scherrer con datos DRX. **Morfología y dimensiones:** Obtenido de micrografías TEM. **Punto Isoeléctrico:** pH medido en el cual la movilidad electroforética es 0. **Ángulo de contacto:** Ángulo de contacto estático entre el agua desionizada y la muestra correspondiente bajo una atmósfera saturada de aire, evaluado por el método de Young-Laplace a temperatura ambiente (25  $\pm$  1 ° C). **Área de superficial:** Calculada mediante el método BET con los datos de fisisorción de N<sub>2</sub> a 77K.

Tamaño de cristalito (nm)	Morfología	Dimensiones (nm)	Punto Isoeléctrico	Ángulo de contacto (°)	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
20.5 $\pm$ 5.1	Nanorod	32 $\pm$ 18 x 873 $\pm$ 333	3.3 $\pm$ 0.1	33.9 $\pm$ 2.0	18

**2.3.2 Funcionalización tipo Emulsión Pickering.** Las funcionalizaciones realizadas a través del método de emulsión Pickering con ácido hexanoico (AH) y ácido adípico (AA) se analizan a continuación de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas y comparadas con el material sin funcionalizar.

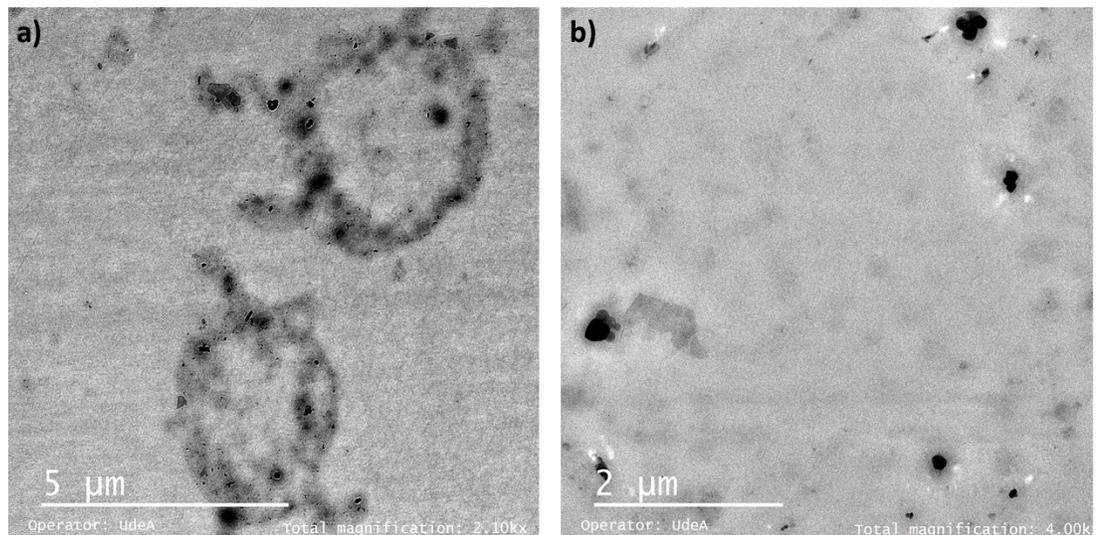
Para comprobar que los nanomateriales se anclaran a la cera como se tenía previsto en la **Figura 4**, se tomó una porción de la cera fría proveniente del proceso de Emulsión Pickering y se tomó imagen con la técnica SEM. Con un aumento de 100x y 400x (**Figura 19a, b**), se pueden ver esferas de cera de diámetro aproximadamente  $274 \pm 86 \mu\text{m}$ , y se cubren adecuadamente con pequeños nanomateriales. En aumentos mayores de 2000x y 2500x (**Figura 19c, d**), es más evidente la presencia de nanomateriales adsorbidos en la superficie de la cera. La mayoría de los sólidos se acomodaron a lo largo de su eje longitudinal, perpendicular al radio de la esfera, lo que podría demostrar que fueron adsorbidos sobre la cera. Los NM acumulados en la superficie de las esferas de cera no presentan una adherencia débil y es consistente con el procedimiento de emulsión de Pickering.

**Figura 19.** Micrografía SEM para microesferas de cera con nanobarras de  $\text{MnO}_2$  atrapados a diferentes aumentos. **a)** 100x. **b)** 400x. **c)** 20000x. **d)** 25000x.



Una muestra de las microesferas más pequeñas de cera se analizó por TEM. Se tomaron varias rebanadas de las microesferas para observar su interior y la posición de los nanomateriales en la cera. En la **Figura 20 a)** se observan dos secciones transversales de microesfera de cera, se observa que los nanomateriales (pequeños puntos negros) quedan alrededor de la cera (circunferencia gris) sin evidencia de nanomateriales en el interior, por lo cual se confirma la adsorción de los nanomateriales en la superficie de la cera. En la **Figura 20 b)** se realizó un aumento de 4000x y se observan cortes transversales de las nanobarras, es decir se observa el diámetro y no el largo de las nanobarras en esa muestra.

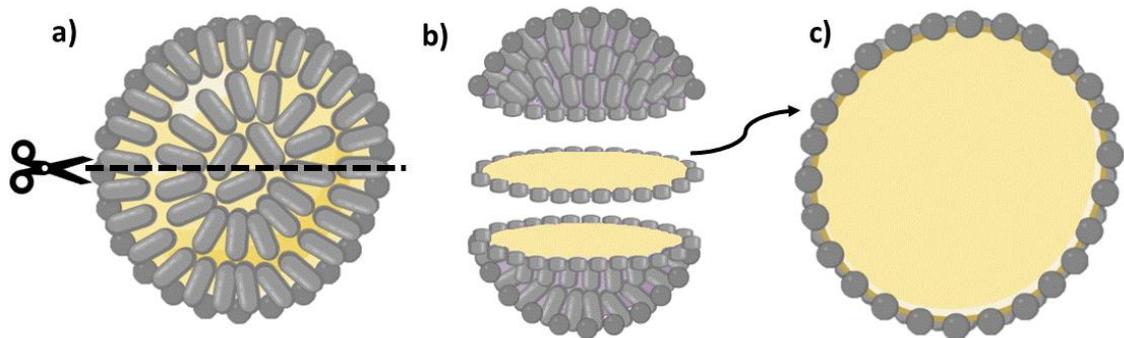
*Figura 20. Micrografías TEM de sección transversal de microesfera de cera con nanomateriales adsorbidos*



Para analizar lo observado por TEM se recreó la caracterización mediante un esquema y se muestra en la **Figura 21**. En la **Figura 21 a)** se representa la ubicación de las nanobarras en la cera como se evidenció en la **Figura 19** (el esquema no se encuentra en escala), es decir, las nanobarras están ubicados sobre su eje longitudinal sobre la cera. En la **Figura 21 b)** se esquematiza la rebanada resultante del corte de la sección transversal de la microesfera de cera, dicha sección transversal se bosqueja en la **Figura 21 c)** presentada desde la vista

superior en la cual se observa la vista radial de las nanobarras, debido que a estos están ubicados sobre su eje más largo sobre la cera, y al hacer el corte se evidencia su eje menor, como se comprobó en la micrografía de TEM.

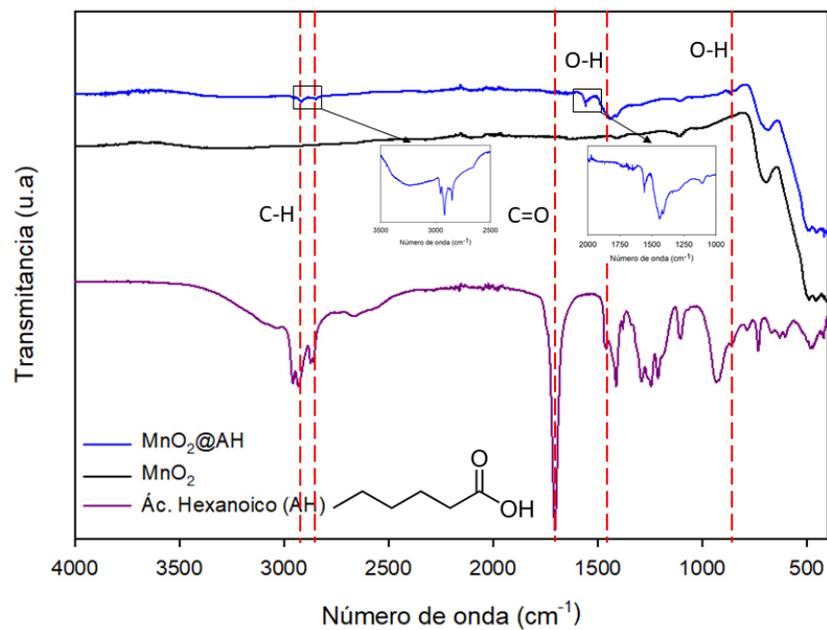
*Figura 21. Esquema de ubicación de nanomateriales en cera*



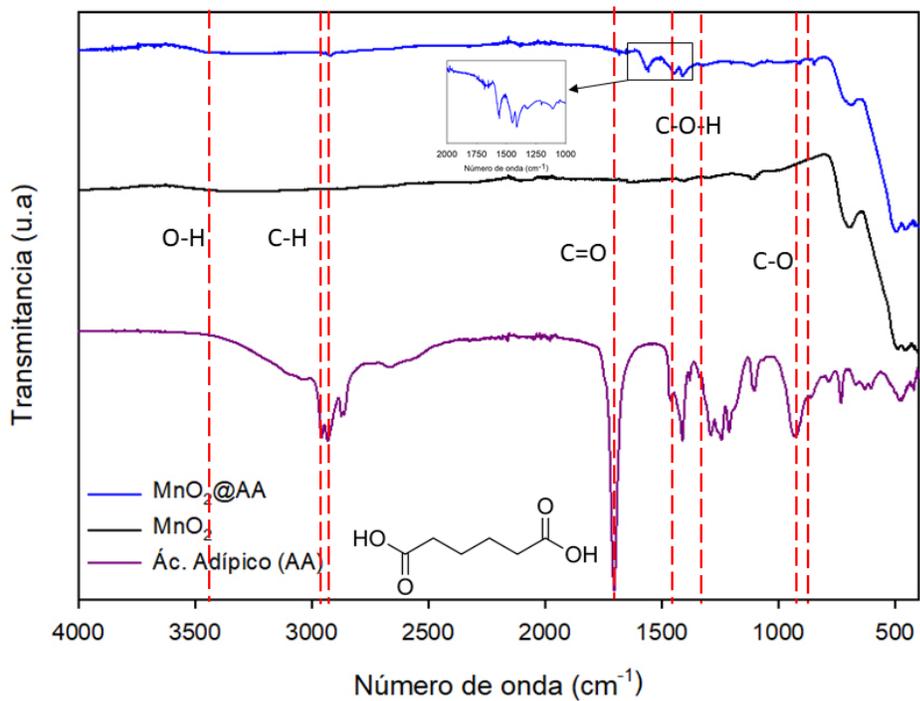
**Estado Químico Superficial.** En la **Figura 22** se muestra el espectro de infrarrojo comparativo del agente funcionalizante, y el material antes y después de funcionalizar mediante el método previamente discutido. La muestra funcionalizada  $\text{MnO}_2@AH$  presenta la presencia de vibraciones de enlaces característicos del ácido hexanoico como C-H propios de la cadena hidrocarbonada  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  en  $2945$  y  $2920\text{ cm}^{-1}$ , O-H en  $1435\text{ cm}^{-1}$ ,  $1405\text{ cm}^{-1}$  y por debajo de  $900\text{ cm}^{-1}$  en  $868$  y  $839\text{ cm}^{-1}$ , que no se encontraban en el  $\text{MnO}_2$  como material base, además presenta un pico en  $1559\text{ cm}^{-1}$  que se puede atribuir a la vibración del grupo carboxilo.

De igual manera, en la funcionalización con ácido adípico, se encuentran tensiones de enlaces característicos del ácido adípico como C-H en  $2920$  y  $2950\text{ cm}^{-1}$ , O-H en  $1450\text{ cm}^{-1}$  y  $853\text{ cm}^{-1}$  y un pico en  $1570\text{ cm}^{-1}$  que se puede atribuir a la vibración del grupo carboxilo.

**Figura 22.** Espectro Infrarrojo de  $MnO_2$  funcionalizado con ácido hexanoico a través del método de emulsión Pickering.

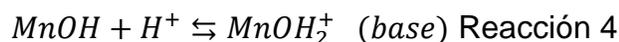
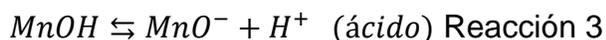


**Figura 23.** Espectro Infrarrojo de  $MnO_2$  funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering.

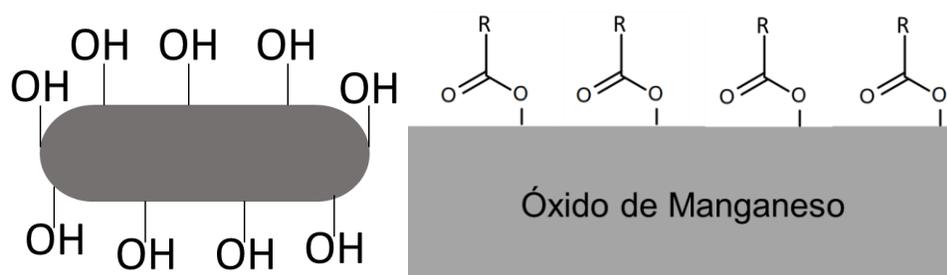


Se calculó el Punto Isoeléctrico (PI) (el cual se define como el pH en el cual la carga neta superficial o movilidad electroforética es cero [105]) de los materiales funcionalizados y se comparan en la **Figura 25**. Los valores del PI de óxidos metálicos pueden desplazarse cuando se hacen recubrimientos o se disponen surfactantes sobre la superficie, este desplazamiento provee evidencia del recubrimiento [121], [122].

Se asume que la superficie de óxidos metálicos está cubierta con grupos hidroxilo [123] como se muestra en la **Figura 24 a)**, dichos OH pueden actuar como ácido o base de acuerdo con las reacciones de protonación o desprotonación, las cuales dependen del pH. Las reacciones ácido base que pueden resultar en la superficie del MnO<sub>2</sub> son:



**Figura 24. a)** Suposición de la superficie de MnO<sub>2</sub> **b)** Representación esquemática de grupos carboxilos unidos a hidroxilos superficiales del MnO<sub>2</sub>



[121] S. HORIBA, "Isoelectric Point Measurement with the SZ-100 Autotitrator." .

[122] M. Pierre, Valerie; Allen, Contrast Agents for MRI: Experimental Methods. 2004.

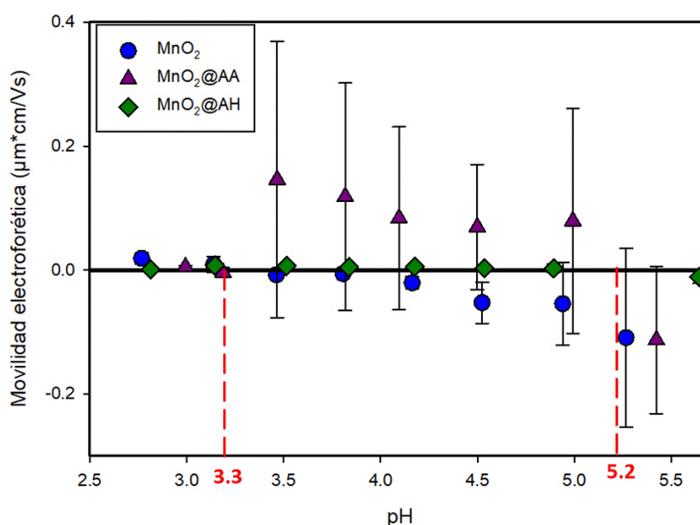
[123] H. Kita, N. Henmi, K. Shimazu, H. Hattori, and K. Tanabe, "Measurement of acid-base properties on metal oxide surfaces in aqueous solution," J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases, vol. 77, no. 10, pp. 2451–2463, 1981.

Teniendo en cuenta que el Punto isoeléctrico es el valor del pH en el cual la concentración de las cargas superficiales ( $\text{MnO}^-$  y  $\text{MnOH}^+$ ) son iguales [124], cuando la superficie del  $\text{MnO}_2$  es modificada por agentes funcionalizantes, el PI también es modificado. La representación esquemática de la reacción propuesta para el  $\text{MnO}_2$  modificado con ácido carboxílico se muestra en la **Figura 24 b**).

El punto isoeléctrico tiene relación con el  $\text{pK}_a$  de los grupos funcionales para ser usados como agentes funcionalizantes, el ácido adípico posee dos valores de  $\text{pK}_a$  ( $\text{pK}_{a1}=4.4$  y  $\text{pK}_{a2}=5.4$ ), por tanto, se esperaría que el PI del  $\text{MnO}_2@AA$  tuviera un corrimiento hacia el valor del  $\text{pK}_a$ .

Como se ilustró en las **Figura 5** y **Figura 6**, en la síntesis de estos nanomateriales funcionalizados, el valor de pH de la solución con el agente funcionalizante fue mayor que el  $\text{pK}_a$  de los ácidos, para permitir la desprotonación de los mismos y el enlace de estos grupos en el  $\text{MnO}_2$ . La superficie del  $\text{MnO}_2$  está negativa porque el pH de la suspensión con este material fue mayor al PI del  $\text{MnO}_2$  [73], [95].

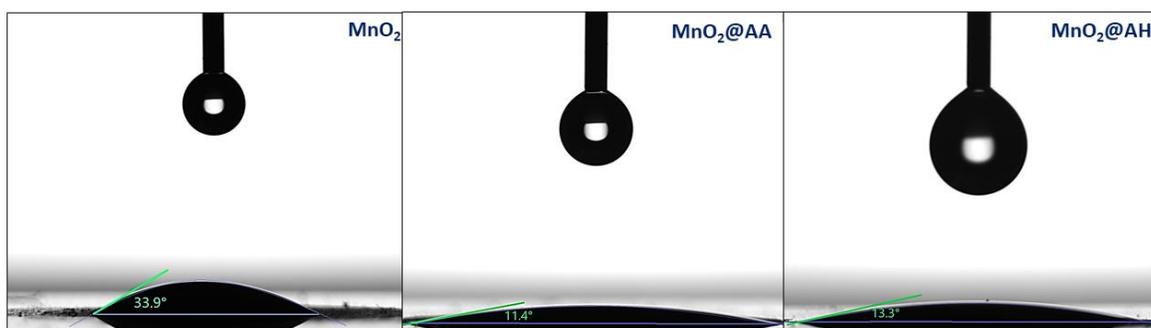
**Figura 25.** Movilidad electroforética como función del pH. PI  $\text{MnO}_2@AA$  y  $\text{MnO}_2@AH=5.2$



[124] E. Barrios Serrano, "INNOVACIÓN EN EL DEPÓSITO ELECTROFORÉTICO DE  $\text{TiO}_2$  UTILIZANDO DIFERENTES AGENTES ESTABILIZANTES," Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 2017.

En la **Figura 25** se puede observar que el PI del  $\text{MnO}_2$  es 3.3 y de los materiales funcionalizados tanto con ácido adípico como hexanoico es de 5.2, indicando la funcionalización con ácidos carboxílicos. Este desplazamiento del punto isoeléctrico es atribuido a la adsorción de iones de los agentes funcionalizantes en la superficie del  $\text{MnO}_2$  y coincide con el  $\text{pK}_a$  del ácido adípico, por lo tanto, se concluye hasta ahora que hubo modificación superficial del  $\text{MnO}_2$  con ácidos carboxílicos.

En la **Figura 26** se observa la medida de ángulo de contacto para  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2@AA$  y  $\text{MnO}_2@AH$ ; las pruebas se realizaron por triplicado.



**Figura 26.** Imagen de ángulo de contacto entre una gota de agua y a)  $\text{MnO}_2$   $\theta = 33.9 \pm 2.0$  b)  $\text{MnO}_2@AA$   $\theta = 11.4 \pm 1.9$  c)  $\text{MnO}_2@AH$   $\theta = 13.3 \pm 1.7$ .

Se observa que la medida de ángulo de contacto entre agua y  $\text{MnO}_2@AA$  y  $\text{MnO}_2@AH$  es menor con respecto a  $\text{MnO}_2$ . Se puede inferir que la hidrofiliidad en las muestras funcionalizadas aumenta, razón de ello puede ser porque se está funcionalizando con un grupo carboxilo el cual es muy polar, tanto así, que los materiales funcionalizados con ácido adípico presentan un ángulo de contacto menor comparados con los que están funcionalizados con ácido hexanoico, ya que el ácido adípico, aunque tiene la misma cantidad de carbonos que el ácido hexanoico, presenta dos grupos carboxilos terminales en vez de uno.

En la literatura, se encuentran reportes bibliográficos sobre funcionalización de óxidos metálicos con ácidos carboxílicos y su efecto en el grado de hidrofobicidad.

Se ha utilizado ácido esteárico y ácido palmítico para modificar la superficie de nanopartículas de ZnO y hacerla hidrófoba, aumentando el valor de ángulo de contacto con agua desde 22° hasta 140° y 160° para cada uno de los ácidos [125]. Este aumento de hidrofobicidad se debe a la cadena saturada del ácido (ácido graso saturado). Por el contrario Barron y Maguire-Boyle [126] crearon una superficie altamente hidrófila funcionalizando alúmina con ácido cisteico y ácido malónico, así como lograron una leve disminución del ángulo de contacto de una muestra de alúmina sin modificar (36°) y modificada con ácido octanoico (33°). Dai y colaboradores [127] sintetizaron nanopartículas de sílice activa mediante condensación de ácido hexanodioico desprotonado con el grupo -OH de la sílice, a diferencia de este trabajo en el cual la funcionalización se llevó a cabo por medio del método de emulsión Pickering. Con lo anterior, se confirma que la funcionalización con diferentes tipos de ácidos influye en la hidrofiliidad de los materiales; se espera que estos resultados influyan en la estabilidad de suspensiones y emulsiones.

**Propiedades interfaciales.** Se analizó el comportamiento de los materiales en suspensiones acuosas (ver **Figura 27**). La suspensión con MnO<sub>2</sub> se sedimentó inmediatamente, mientras que las funcionalizadas se mantuvieron en suspensión por 24 horas. Esta observación se alinea con los resultados de ángulo de contacto y la hipótesis planteada, que al funcionalizar nanomateriales tipo Janus con ácidos carboxílicos, el comportamiento hidrofílico del MnO<sub>2</sub> se vería afectado. Este análisis concuerda con los resultados de ángulo de contacto en que la funcionalización con ácidos carboxílicos influye en la hidrofiliidad de los materiales, siendo estos materiales funcionalizados más afines al agua.

---

[125] S. Izadyar, M. Aghabozorgi, and M. Azadfallah, "Palmitic acid functionalization of cellulose fibers for enhancing hydrophobic property," *Cellulose*, vol. 27, no. 10, pp. 5871–5878, 2020.

[126] S. J. Maguire-Boyle and A. R. Barron, "A new functionalization strategy for oil/water separation membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 382, no. 1–2, pp. 107–115, 2011.

[127] Y. Li, C. Dai, H. Zhou, X. Wang, W. Lv, and M. Zhao, "Investigation of Spontaneous Imbibition by Using a Surfactant-Free Active Silica Water-Based Nanofluid for Enhanced Oil Recovery," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 1, pp. 287–293, 2018.

**Figura 27.** Imagen de suspensión acuosa 100 ppm después de 5 horas para  $MnO_2$  ( $\beta$ ),  $MnO_2$  funcionalizado con ácido adípico ( $MnO_2@AA$ ) y ácido hexanoico ( $MnO_2@AH$ ). pH agua=5.8



Una de las ventajas de funcionalizar nanopartículas metálicas con agentes orgánicos puede ser ganar estabilidad coloidal en soluciones acuosas, [128], dependiendo del agente orgánico y sus grupos funcionales. Un parámetro clave para determinar la estabilidad de coloides es la movilidad electroforética; la medida del potencial zeta expresa la movilidad electroforética de las partículas de un material, cuando éste se encuentra disperso en un líquido [129]; como regla general, las suspensiones de partículas con potenciales zeta mayor a 30 mV se consideran coloidalmente estables [130].

Nanomateriales con el mismo núcleo ( $MnO_2$ ) pero distintos agentes funcionalizantes pueden presentar diferentes comportamientos en suspensiones acuosas [128].

[128] H. Qu, S. W. Linder, and T. K. Mudalige, "Surface coating and matrix effect on the electrophoretic mobility of gold nanoparticles: a capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry study," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 409, no. 4, pp. 979–988, 2017.

[129] Y. W. Liu, S. Pennathur, and C. D. Meinhart, "Electrophoretic mobility of a spherical nanoparticle in a nanochannel," *Phys. Fluids*, vol. 26, no. 11, pp. 1–12, 2014.

[130] K. Pate and P. Safier, "Chemical metrology methods for CMP quality," *Adv. Chem. Mech. Planarization*, pp. 1–325, 2016.

Sadri y colaboradores sintetizaron nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs) funcionalizados con ácido ascórbico y los suspendieron en agua para formar un nanofluido, el cual mostró estabilidad coloidal hasta por 90 días [131]. Otro nanofluido estable se ha desarrollado con nanoplaquetas de grafeno funcionalizado con ácido gálico, el cual ha mostrado eficacia en la sedimentación en medios acuosos [132]; del mismo modo Sarsam y colaboradores prepararon nanoplaquetas de grafeno tratadas con trietanolamina y se dispersaron en agua mostrando estabilidad contra la aglomeración y sedimentación [133]. En este trabajo también se evidenció estabilidad en suspensiones acuosas con nanomateriales funcionalizados en el tiempo estudiado.

Los valores de movilidad electroforética de suspensiones acuosas 10 ppm de  $\text{MnO}_2$  (pH=7.1),  $\text{MnO}_2@AA$  (pH=7.5) y  $\text{MnO}_2@AH$  (pH=6.5), se encuentran en la **Figura 28**. Se puede observar que los nanomateriales funcionalizados presentan mayor movilidad electroforética que el  $\text{MnO}_2$ . El valor de movilidad electroforética para  $\text{MnO}_2$  es  $-0.17 \pm 0.01 \mu\text{m} \cdot \text{cm}/\text{Vs}$ ,  $-0.30 \pm 0.02 \mu\text{m} \cdot \text{cm}/\text{Vs}$  para  $\text{MnO}_2@AA$  y  $-0.43 \pm 0.01 \mu\text{m} \cdot \text{cm}/\text{Vs}$  para  $\text{MnO}_2@AA$ . Cuanto más fuerte sea la carga, mejor será la estabilidad coloidal de las partículas; por otra parte, cuanto menor sea el valor de la movilidad electroforética, puede provocar aglomeración [134]. Los aglomerados son agregados de partículas que se juntan en grupos compactos [130].

---

[131] R. Sadri et al., "A bio-based, facile approach for the preparation of covalently functionalized carbon nanotubes aqueous suspensions and their potential as heat transfer fluids," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 504, pp. 115–123, 2017.

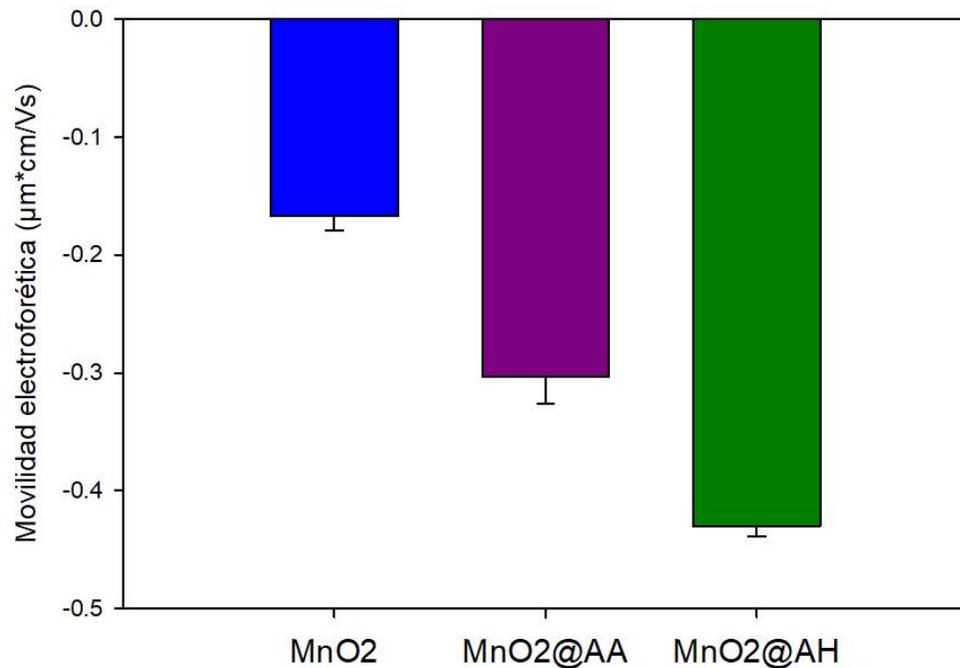
[132] R. Sadri et al., "Study of environmentally friendly and facile functionalization of graphene nanoplatelet and its application in convective heat transfer," *Energy Convers. Manag.*, vol. 150, pp. 26–36, 2017.

[133] W. S. Sarsam, A. Amiri, M. N. M. Zubir, H. Yarmand, S. N. Kazi, and A. Badarudin, "Stability and thermophysical properties of water-based nanofluids containing triethanolamine-treated graphene nanoplatelets with different specific surface areas," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 500, pp. 17–31, 2016.

[134] M. Gumustas, C. T. Sengel-Turk, A. Gumustas, S. A. Ozkan, and B. Uslu, *Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems*. Elsevier Inc., 2017.

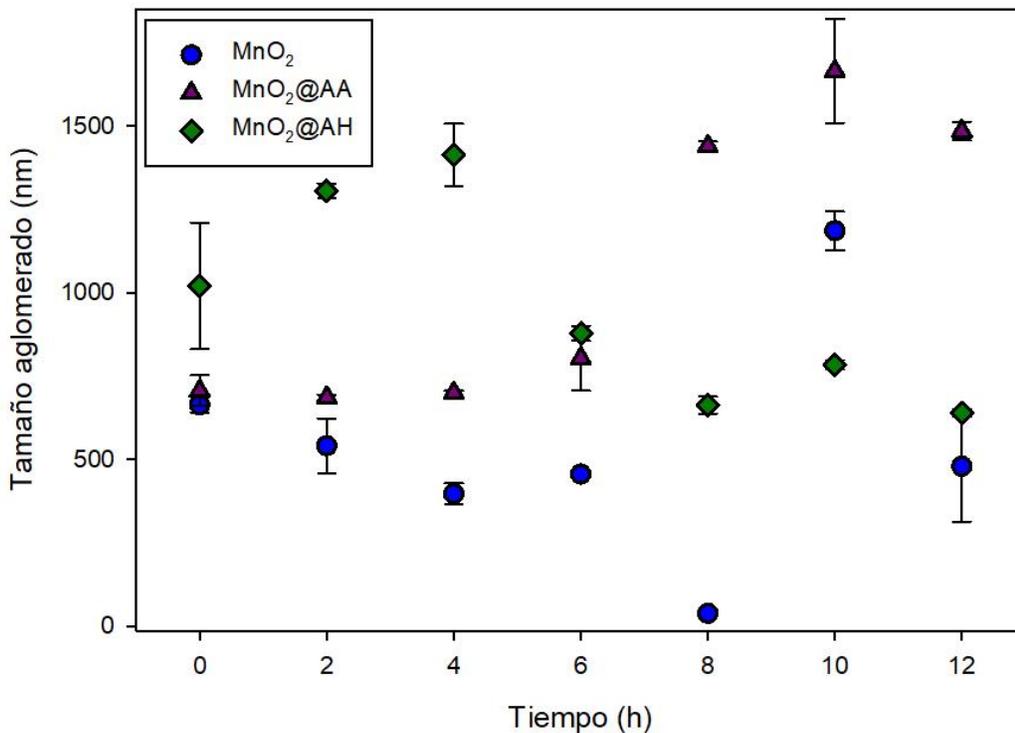
Estos resultados están en concordancia con lo observado en las fotografías de las suspensiones, pues el  $MnO_2$  parece tener mayor desestabilidad en suspensiones acuosas, comparado los NM funcionalizados por aparición de precipitados con el paso del tiempo.

**Figura 28.** Movilidad electroforética de suspensiones acuosas 10 ppm del blanco y los nanomateriales funcionalizados.  $MnO_2$  (pH=7.1),  $MnO_2@AA$  (pH=7.5) y  $MnO_2@AH$  (pH=6.5)



A continuación, se presenta un comparativo del tamaño de aglomerado de los nanomateriales a lo largo del tiempo. Cuando las fuerzas de atracción superan las fuerzas de repulsión de las partículas coloidales, estas se aglomeran producto de una colisión; para modificar esta propiedad, se pueden utilizar surfactantes o cambiar la naturaleza misma de la partícula a través de cargas en la superficie, llevando así a una repulsión.

**Figura 29.** Tamaño de aglomerado (Radio hidrodinámico) con respecto al tiempo medido por DLS en modo Intensidad.



De la **Figura 29** de tamaño de aglomerado de los nanomateriales en suspensión a través del tiempo, se puede observar que MnO<sub>2</sub> disminuye su tamaño en las primeras 4 horas, MnO<sub>2</sub>@AA no presenta cambios significativos de tamaño durante las primeras 6 horas y luego aumenta su tamaño, MnO<sub>2</sub>@AH aumenta su tamaño en las primeras 4 horas posiblemente debido a aglomeración y después disminuye el tamaño promedio de aglomerado manteniéndose en un rango entre  $688 \pm 84$  nm. Por tanto, se infiere que los nanomateriales funcionalizados poseen mayor estabilidad en suspensiones acuosas contra la aglomeración comparado con el material sin funcionalizar. El MnO<sub>2</sub> se agrega y sedimenta casi instantáneamente mientras que MnO<sub>2</sub>@AA parece ser estable las primeras horas, y aunque MnO<sub>2</sub> aumenta su tamaño de partícula en las primeras horas de la medida, luego llega a una estabilización; el tamaño de aglomerado de las partículas de MnO<sub>2</sub> es menor

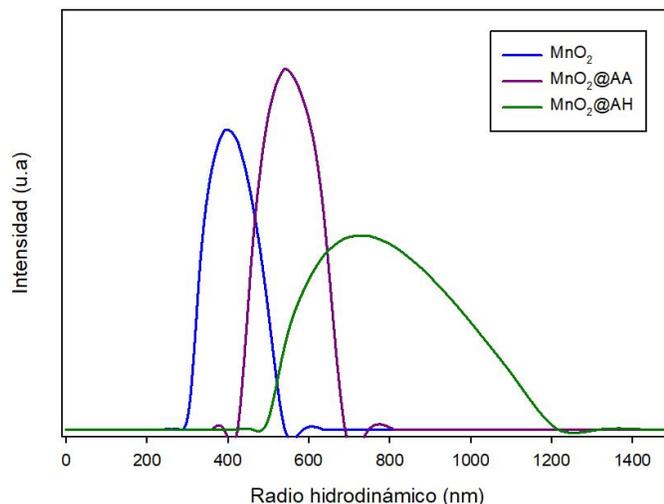
que los aglomerados de los nanomateriales funcionalizados porque este se sedimenta y solo es posible medir los tamaños menores que quedan en suspensión. Estos resultados concuerdan con lo observado en las fotografías de las suspensiones y con los análisis de movilidad electroforética de los nanomateriales.

**Propiedades morfológicas.** Con la técnica DLS, se midió el tamaño de aglomerado de suspensiones acuosas con concentración de partículas 10 ppm cada una, con el fin de medir el tamaño de partícula en una suspensión lo más diluida posible. Las condiciones de pH de las suspensiones acuosas fueron 7.1, 7.5 y 6.5 para  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2@AA$  y  $\text{MnO}_2@AH$  respectivamente.

Los valores de radio hidrodinámico de los materiales aumentaron con los valores de potencial zeta y movilidad electroforética analizados anteriormente; lo que indica que partículas que más se aglomeran presentan cargas más negativas en su superficie cuando se suspenden en agua.

La distribución de tamaños se muestra en la **Figura 30**.

**Figura 30.** Distribución de tamaño de aglomerado medido por DLS en modo Intensidad para los materiales funcionalizados suspendidos en agua con una concentración 10 ppm. El pH de las suspensiones fue: 7.1, 7.5 y 6.5 para  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2@AA$  y  $\text{MnO}_2@AA$ , respectivamente.



**Propiedades térmicas.** En la tabla **Tabla 3** se muestra el porcentaje de pérdida de masa relativo al aumento de la temperatura de las muestras funcionalizadas calculadas a partir del TGA. Los termogramas de las muestras funcionalizadas se encuentran en el **ANEXO C**.

*Tabla 3. Cuantificación de la pérdida de masa de MnO<sub>2</sub> funcionalizado con ácido hexanoico.*

<b>Ácido adípico</b>			<b>Ácido hexanoico</b>		
<b>Rango de Temperatura (°C)</b>	<b>Pérdida de masa (%)</b>	<b>Asignación</b>	<b>Rango de Temperatura (°C)</b>	<b>Pérdida de masa (%)</b>	<b>Asignación</b>
30-100	0.84	Agua superficial fisisorbida	30-81	1.55	Agua superficial fisisorbida
100-213	2.74	Agua quimisorbida y descarboxilación	81-335	3.24	Agua quimisorbida y descarboxilación
213-450	3.45	Ácido hexanoico	335-520	3.41	Ácido Adípico

Las pérdidas de masa de mayor magnitud en cada material, se atribuyen a la presencia de ácido hexanoico y ácido adípico correspondientes en las muestras, los cuales tienen punto de ebullición de 204±4 °C [135] y 337.5±15 °C a 1 atm [136] respectivamente, indicando la derivatización del dióxido de manganeso con ácido carboxílicos por el método de emulsión Pickering.

Se calculó el porcentaje de masa relativo relacionado con el agente funcionalizante adsorbidos químicamente, de acuerdo con la Ecuación 2.

[135] L. web de Q. NIST, "Hexanoic acid," Hexanoic acid, 2020. .

[136] R. S. of Chemistry, "http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.191.html." .

$$\%W_{\text{FUNCIONALIZACIÓN}} = \left( \frac{m_{200} - m_{550}}{m_{200}} \right) * 100\% \text{ Ecuación 2}$$

En 200°C ya no hay agua absorbida en el material, por lo tanto, la pérdida de masa después de esta temperatura se asocia al agente funcionalizante, luego, de acuerdo con la Ecuación 2, el porcentaje de agente funcionalizante para MnO<sub>2</sub>@AA y MnO<sub>2</sub>@AA es 6.1% y 5.4% respectivamente.

Ambas muestras presentan comportamientos muy similares. Primeramente por debajo de 100 °C ocurre una pérdida de peso asociada a la desorción del agua fisisorbida [137], [138] , luego de 100 °C, una pérdida mayor de agua absorbida químicamente y la descarboxilación de los ácidos es observada [139], [140] hasta una temperatura de 213°C y 338°C para MnO<sub>2</sub>@AH y MnO<sub>2</sub>@AA, los cuales son valores cercanos al punto de ebullición de los materiales; en este punto se da una pérdida atribuida a la funcionalización de los mismos. El MnO<sub>2</sub> presenta temperatura de degradación hacia otros compuestos a 560 °C como se había mencionado anteriormente, y los nuevos materiales presentan dicho cambio a 580 °C, indicando que la adición de agentes funcionales pueden aumentar la estabilidad térmica de los materiales [141].

---

[137] I. A. Vacchi, J. Raya, A. Bianco, and C. Ménard-Moyon, "Controlled derivatization of hydroxyl groups of graphene oxide in mild conditions," *2D Mater.*, vol. 5, no. 3, 2018.

[138] A. Valor, E. Reguera, E. Torres-García, S. Mendoza, and F. Sanchez-Sinencio, "Thermal decomposition of the calcium salts of several carboxylic acids," *Thermochim. Acta*, vol. 389, no. 1–2, pp. 133–139, 2002.

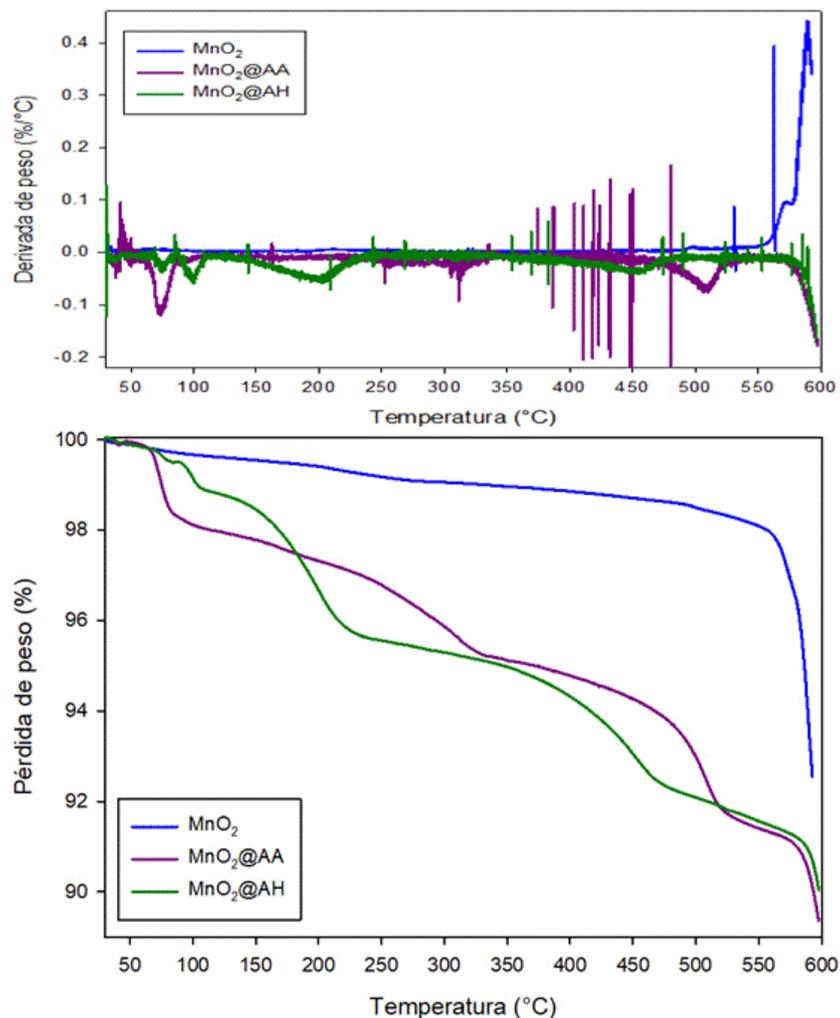
[139] W. H. Wu, P. Thomas, P. Hume, and J. Jin, "Effective conversion of amide to carboxylic acid on polymers of intrinsic microporosity (PIM-1) with nitrous acid," *Membranes (Basel)*, vol. 8, no. 2, pp. 1–13, 2018.

[140] Y. Yu, B. N. Murthy, J. G. Shapter, K. T. Constantopoulos, N. H. Voelcker, and A. V. Ellis, "Benzene carboxylic acid derivatized graphene oxide nanosheets on natural zeolites as effective adsorbents for cationic dye removal," *J. Hazard. Mater.*, vol. 260, pp. 330–338, 2013.

[141] G. Zhang, F. Wang, J. Dai, and Z. Huang, "Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical and thermal properties of silicone rubber composites," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 2, 2016.

En la **Figura 31** se comparan las curvas de TGA del material sin funcionalizar y funcionalizado realizado a las mismas condiciones. Se puede observar que la funcionalización con ácido adípico y ácido hexanoico parecen tener la misma cantidad de agente funcionalizante anclado al  $\text{MnO}_2$  según la diferencia de peso respecto a la temperatura, teniendo 3.45% y 3.41% de pérdida de peso asociada a la funcionalización para  $\text{MnO}_2@AA$  y  $\text{MnO}_2@AH$  respectivamente; esto puede suceder porque las cantidades agregadas de agente funcionalizante tienen la misma relación de grupos carboxilos, por lo tanto, se unieron aproximadamente la misma cantidad de grupos a la superficie del material, y los productos sin reaccionar fueron eliminados en los lavados. Por otra parte, los materiales funcionalizados con ácido adípico tienen más pérdida de peso relacionada con la cantidad de agua y concuerda con los resultados del estado químico superficial de los nanomateriales funcionalizados, pues estos son más afines al agua que el material base. Estos resultados se alinean con el porcentaje de masa encontrado en la Ecuación 2.

**Figura 31.** Comparación de termogramas de  $MnO_2$  y  $MnO_2$  funcionalizado con ácido adípico y ácido hexanoico.

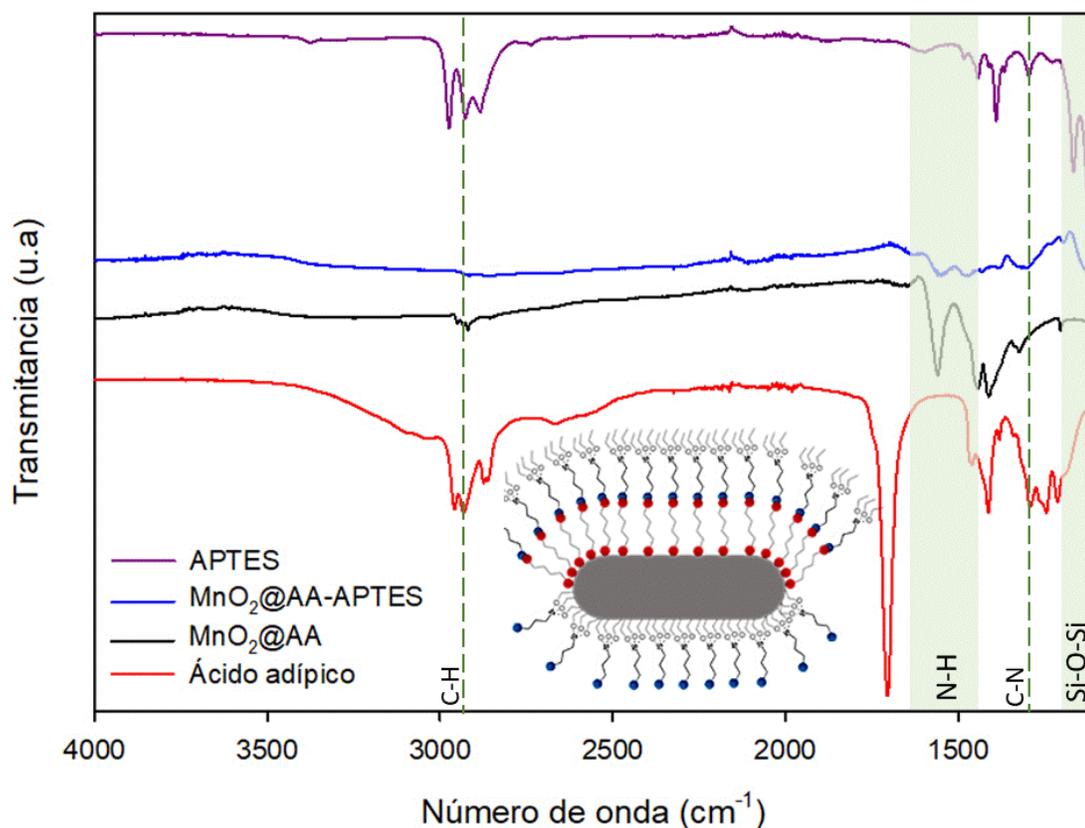


**2.3.3 Funcionalización directa.** Una vez se analizaron los resultados de los nanomateriales tipo Janus obtenidos por la funcionalización de dióxido de manganeso con ácidos carboxílicos, se procedió a analizar los resultados de los nanomateriales sintetizados por funcionalización directa con APTES sobre los nanomateriales previamente funcionalizados con ácido adípico por medio de la ruta de emulsión Pickering. En este apartado se llamarán JX a los nanomateriales tipo Janus fabricados cuando se varía la cantidad de agente funcionalizante, siendo X

el porcentaje de APTES agregado; este porcentaje es calculado según el volumen de APTES añadido a la suspensión que contiene los materiales a funcionalizar; de tal manera que J0, J20, J60 y J100 corresponden a las funcionalizaciones con 0%, 20%, 60% y 100% de APTES agregado a una suspensión de 10mL de MnO<sub>2</sub>@AA respectivamente.

**Estado químico superficial.** En la **Figura 32** se muestran los espectros de un material funcionalizado con ácido adípico y luego con APTES, comparado con el espectro de APTES.

*Figura 32. Espectro Infrarrojo de MnO<sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering y luego con APTES.*



Se pueden apreciar vibraciones de enlaces pertenecientes al APTES en la segunda funcionalización, la vibración de tensión de Si-O-Si alrededor de 1200 cm<sup>-1</sup>, el pico

característico del APTES de  $\text{NH}_2$  ubicado en  $3300\text{ cm}^{-1}$  no se observa en la muestra funcionalizada y se puede atribuir a la superposición con la banda de O-H característica del material base [141], también en  $1550\text{ cm}^{-1}$  se observa la tensión N-H [142].

También se pueden apreciar las bandas y picos relacionados con Si-O-Si en  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1170\text{ cm}^{-1}$  [141]–[143], en  $1300\text{ cm}^{-1}$  del enlace C-N y en  $1490\text{ cm}^{-1}$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$  y  $1635\text{ cm}^{-1}$  las bandas relacionadas con  $\text{NH}^{3+}$ ,  $\text{NH}_2$  y N-H respectivamente [142]–[144], todo lo anterior da indicios del anclaje del APTES a la muestra. La muestra de  $\text{MnO}_2@AA$  posee un pico en  $1570\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carboxilo que en la muestra nuevamente funcionalizada ( $\text{MnO}_2@AA\text{-APTES}$ ) no se evidencia, lo anterior puede ser por la unión del grupo carboxilo ( $\text{COO}^-$ ) con el  $\text{NH}^{3+}$  del APTES protonado [145] como se había planteado en la hipótesis; posiblemente por la formación de un par iónico [146], [147].

La **Tabla 4** con el resumen de las vibraciones encontradas en el  $\text{MnO}_2@AA\text{-APTES}$  que en el  $\text{MnO}_2@AA$  no se observaban, correspondientes a la funcionalización de APTES.

---

[137] I. A. Vacchi, J. Raya, A. Bianco, and C. Ménard-Moyon, "Controlled derivatization of hydroxyl groups of graphene oxide in mild conditions," *2D Mater.*, vol. 5, no. 3, 2018.

[142] P. R. Ghutepatil, A. B. Salunkhe, V. M. Khot, and S. H. Pawar, "APTES (3-aminopropyltriethoxy silane) functionalized  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles: a potential material for magnetic fluid hyperthermia," *Chem. Pap.*, vol. 73, no. 9, pp. 2189–2197, 2019.

[143] J. J. Yu, S. Lu, J. W. Li, F. Q. Zhao, and B. Z. Zeng, "Characterization of gold nanoparticles electrochemically deposited on amine-functionalized mesoporous silica films and electrocatalytic oxidation of glucose," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, no. 9, pp. 1211–1219, 2007.

[144] M. E. Marques, A. A. P. Mansur, and H. S. Mansur, "Chemical functionalization of surfaces for building three-dimensional engineered biosensors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 275, pp. 347–360, 2013.

[145] W. An, Yanqing; Chen, Miao; Xue, Qunji; Liu, "Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized silica," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, pp. 507–513, 2007.

[146] T. Crouzier and C. Picart, "Containing Polysaccharides," *Society*, pp. 433–442, 2009.

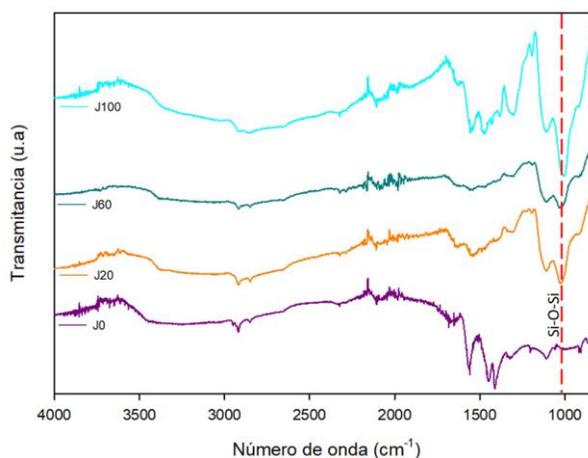
[147] D. F. Mercado and R. G. Weiss, "Polydimethylsiloxane as a matrix for the stabilization and immobilization of zerovalent iron nanoparticles. Applications to dehalogenation of environmentally deleterious molecules," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 29, no. 7, pp. 1427–1439, 2018.

**Tabla 4.** Asignaciones de las vibraciones encontradas en FTIR-ATR para J0.

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
1300	C-N
1170	Si-O-Si
1000	Si-O-Si
1150	NH <sub>2</sub>
1490	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
1635	N-H
1610	C=N

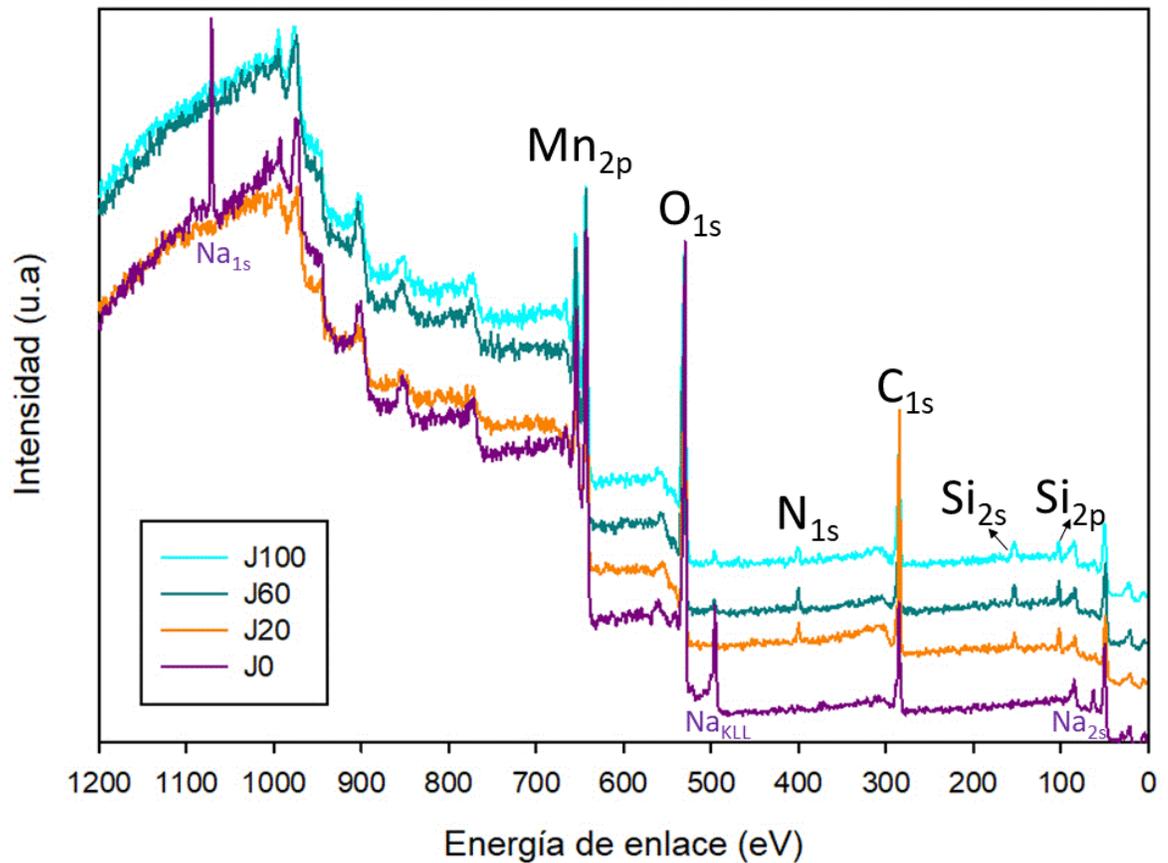
Se graficaron los espectros de las cuatro funcionalizaciones con APTES, los cuales tiene similitud entre sí. Observando los espectros y de acuerdo con las conclusiones dadas anteriormente, se puede afirmar que el APTES se ancló a cada uno de los materiales a funcionalizar, aunque el espectro de J20 tenga menos picos que J100 y J60 aún menos. Como FTIR no es una técnica completamente cuantitativa, no se puede concluir todavía sobre el efecto del porcentaje de APTES agregado sobre el grado de funcionalización.

**Figura 33.** Espectros Infrarrojo de MnO<sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering y luego con APTES, variando el porcentaje de APTES agregado.



Para analizar el estado químico superficial de los nanomateriales tipo Janus funcionalizados con APTES, se realizó análisis XPS. En la **Figura 34** se observa el espectro general de las muestras, con los elementos encontrados en ella: C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> y Mn<sub>2p</sub> principalmente en todas las muestras, y para J20, J60 y J100 también se encontraron Si<sub>2s</sub>, Si<sub>2p</sub> y N<sub>1s</sub>.

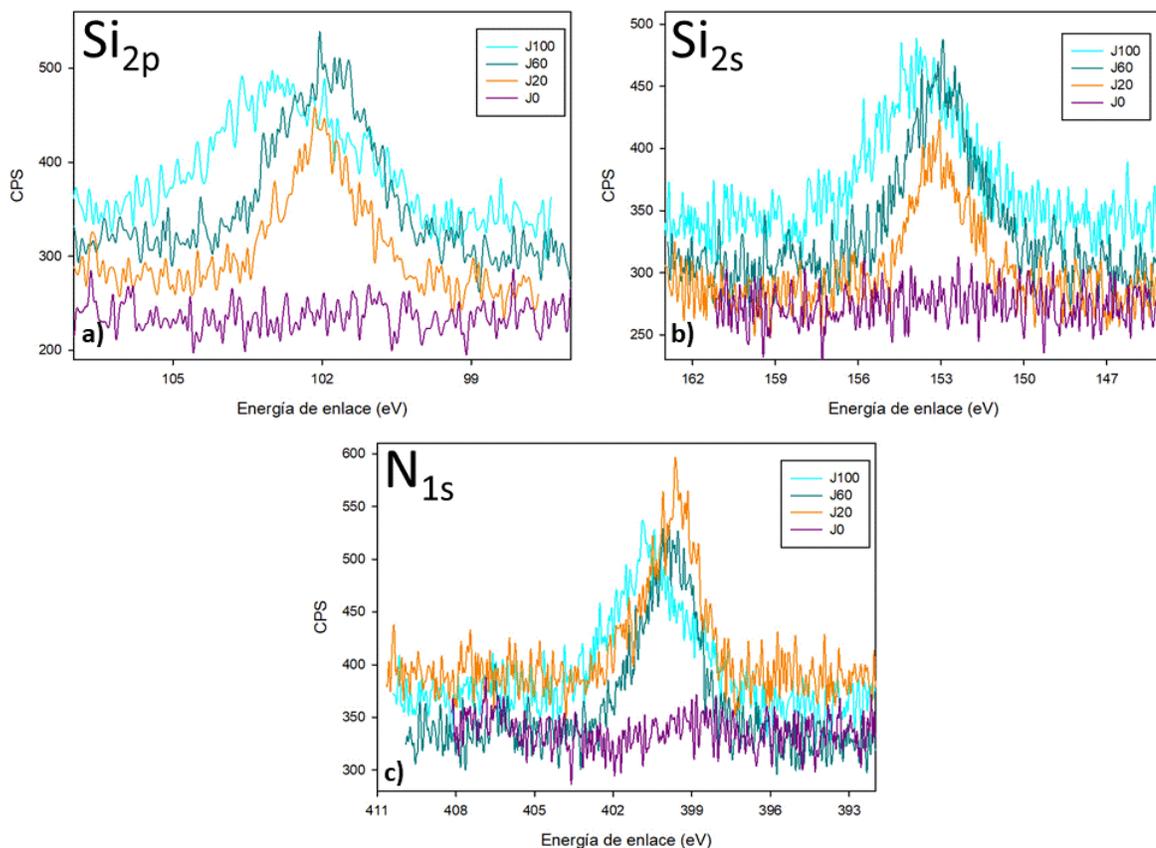
*Figura 34. Espectro General de XPS para nanomateriales Janus*



El nanomaterial funcionalizado con ácido adípico por método de Emulsión Pickering, denominado J0 presenta C, O, Mn y Na (posible contaminante) como elementos en su superficie, y concuerda con el MnO<sub>2</sub> analizado en la sección 1.2.1. Este nanomaterial J0 no contiene APTES y fue la base para la doble funcionalización con dicho agente funcionalizante para J20, J60 y J100, los cuales además de C, O y Mn

presentan Si y N, elementos presentes en el APTES, lo que podría concluir que hay presencia de APTES sobre los nanomateriales funcionalizados previamente tipo  $\text{MnO}_2@AA$  y se alinea bien con los resultados encontrados en la técnica de FTIR-ATR. Los espectros en alta resolución de C, O y Mn son mostrados en la **Figura 61** del **Anexo D**, y los espectros de alta resolución de los elementos Si y N se muestran a continuación, en los cuales se puede observar que J0 no presenta picos de  $\text{Si}_{2p}$ ,  $\text{Si}_{2s}$  y  $\text{N}_{1s}$  comparada con los otros nanomateriales tipo Janus.

**Figura 35.** Espectro alta resolución para a)  $\text{Si}_{2p}$  b)  $\text{Si}_{2s}$  c)  $\text{N}_{1s}$



De la cuantificación de los elementos presentes mostrada en la **Tabla 12** de las muestras analizadas por XPS se observa que hay similitudes entre el espectro general y el espectro de Alta Resolución para los elementos encontrados. Así mismo, se observa una relación entre el porcentaje atómico de los elementos Si y

N y el porcentaje de agente funcionalizante APTES agregado a la segunda funcionalización. La estequiometría superficial y la relación atómica Mn se muestra en la **Tabla 5**, en la cual se observa un cambio en la cantidad de oxígeno en la muestra cuando se agrega el APTES.

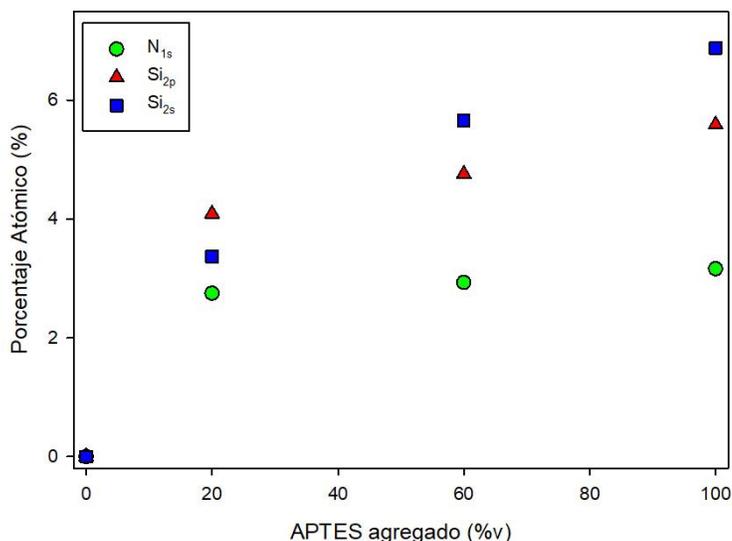
*Tabla 5. Fórmula molecular y relación Mn/O según el porcentaje atómico obtenido por XPS*

Muestra	Fórmula molecular	Relación Mn/O
J0	MnO <sub>2.7</sub>	0.36
J20	MnO <sub>3.5</sub>	0.28
J60	MnO <sub>3.4</sub>	0.29
J100	MnO <sub>3.3</sub>	0.30

La **Figura 36** muestra el porcentaje atómico de los elementos N<sub>1s</sub>, Si<sub>2s</sub> y Si<sub>2p</sub> cuantificado para cada nivel de APTES agregado. Con base en el análisis de los anteriores resultados, se evidencia que el porcentaje atómico de estos elementos aumenta a medida que se incrementa la cantidad de APTES agregado en la región estudiada, indicando mayor presencia de APTES en las muestras.

Se realizó descomposición de los espectros de alta resolución para los picos de los elementos encontrados. Un ejemplo de ello se observa en la descomposición de los picos de la muestra J60, la cual está acorde con la descomposición de los picos de los elementos encontrados en los demás nanomateriales doblemente funcionalizados, los espectros de los demás nanomateriales funcionalizados por las dos caras se encuentran en el **ANEXO D**. En cuanto al nanomaterial base para la doble funcionalización, la descomposición de los picos de alta resolución para los elementos encontrados en el nanomaterial J0 se encuentran en la **Figura 37**.

**Figura 36.** Relación del porcentaje atómico de N<sub>1s</sub>, Si<sub>2p</sub> y Si<sub>2s</sub> con la cantidad de APTES agregado.



La descomposición del pico C<sub>1s</sub> muestra que la especie encontrada en 288.3 eV corresponde a ácidos carboxílicos COOH [148], [149]; la especie de O<sub>1s</sub> presente en 529.20 eV es atribuida a Óxido de Manganeso (IV) así como 531.7 eV a MnO<sub>2</sub> [150], [151], en 530.7 eV se encuentra una especie de oxígeno relacionada con ácidos carboxílicos COOH. La separación de los picos Mn 2p<sub>1/2</sub> y Mn 2p<sub>3/2</sub> es 11.7 eV para esta muestra, reforzando que el material estudiado corresponde a MnO<sub>2</sub>. Por medio de la técnica XPS se pudo corroborar la presencia de ácidos carboxílicos en el MnO<sub>2</sub> funcionalizado.

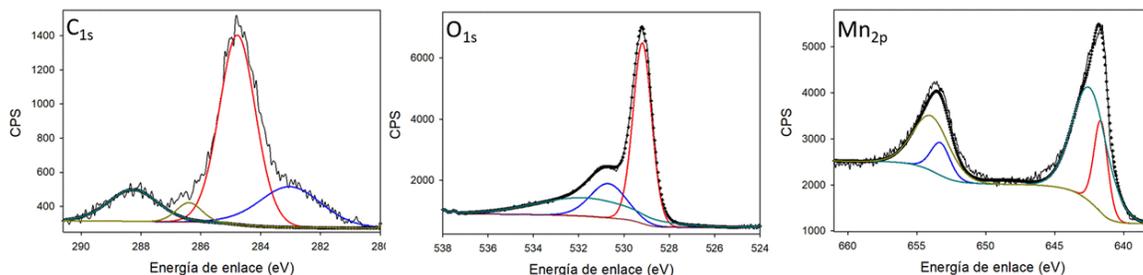
[148] F. Sordello et al., "Tuning TiO<sub>2</sub> nanoparticle morphology in graphene-TiO<sub>2</sub> hybrids by graphene surface modification," *Nanoscale*, vol. 6, no. 12, pp. 6710–6719, 2014.

[149] J. V. Rojas, M. Toro-Gonzalez, M. C. Molina-Higgins, and C. E. Castano, "Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 205, no. December, pp. 28–35, 2016.

[150] X. Bai et al., "Hierarchical multidimensional MnO<sub>2</sub> via hydrothermal synthesis for high performance supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 281, pp. 525–533, 2018.

[151] G. Xie et al., "The evolution of α-MnO<sub>2</sub> from hollow cubes to hollow spheres and their electrochemical performance for supercapacitors," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 18, pp. 10915–10926, 2017.

**Figura 37.** Espectros en alta resolución de los picos  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  y  $Mn_{2p}$  para el nanomaterial J0



En la

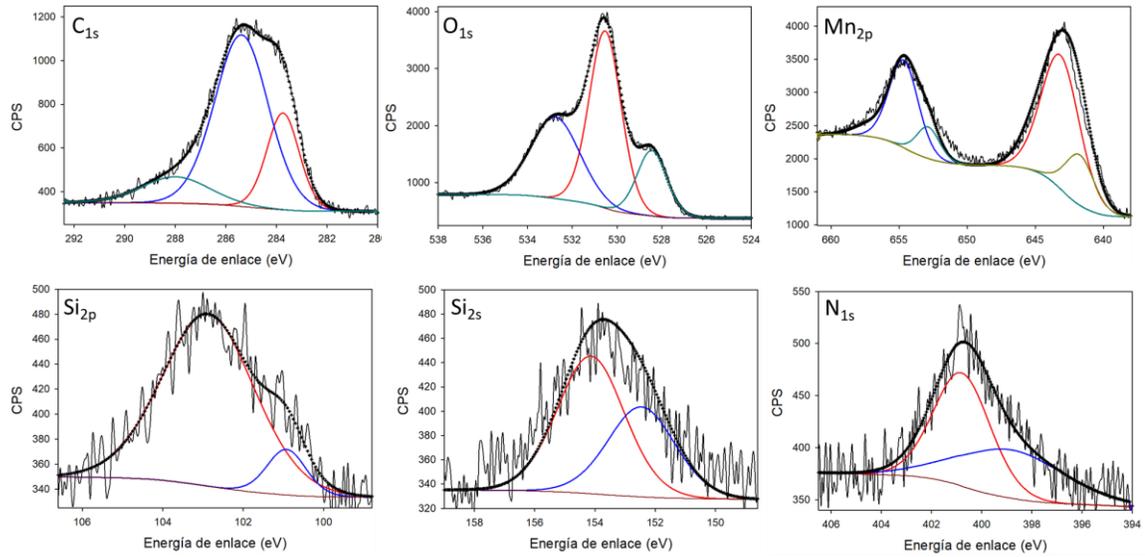
**Figura 38**, el espectro del pico de alta resolución de  $N_{1s}$  para J60 evidencia dos especies en 399.5 eV y 400.6 eV, correspondientes a moléculas de  $-NH_2$  libres y a aminas protonadas  $-NH_3^+$ , respectivamente [152], [153]. Tres contribuciones de  $C_{1s}$  fueron identificadas, la primera de ellas en 284.6 eV que puede ser asignada a C-C, 286.1 eV atribuido a C-N, y 288.13 eV correspondiente a grupos carboxílicos desprotonados  $-COO^-$  [82], [154]. Estos hallazgos apuntan a la presencia de APTES en la muestra. El análisis de la descomposición del  $Mn_{2p}$  se ajusta a la analizada para el  $MnO_2$  y la distancia entre los picos  $Mn\ 2p_{1/2}$  y  $Mn\ 2p_{3/2}$  es 11.8 eV.

[152] B. Qiao, T. J. Wang, H. Gao, and Y. Jin, "High density silanization of nano-silica particles using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, pp. 646–654, 2015.

[153] M. Colilla, I. Izquierdo-Barba, S. Sánchez-Salcedo, J. L. G. Fierro, J. L. Hueso, and M. Vallet-Regí, "Synthesis and characterization of zwitterionic SBA-15 nanostructured materials," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 23, pp. 6459–6466, 2010.

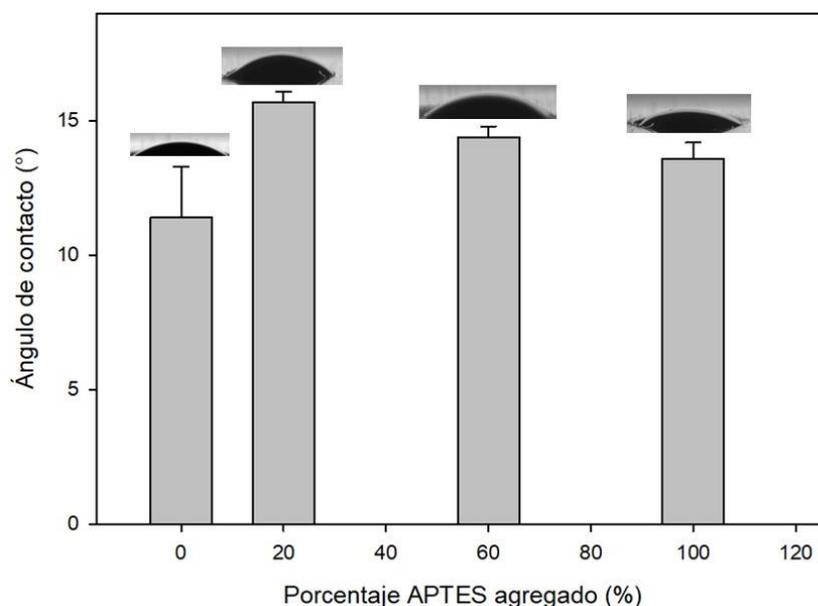
[154] M. Hijazi et al., "Synthesis and characterization of tin dioxide thick film modified by APTES in vapor and liquid phases," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 727–738, 2018.

**Figura 38.** Espectros XPS de alta resolución para los picos  $Si_{2p}$ ,  $Si_{2s}$ ,  $N_{1s}$ ,  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$ ,  $Mn_{2p}$  para J60



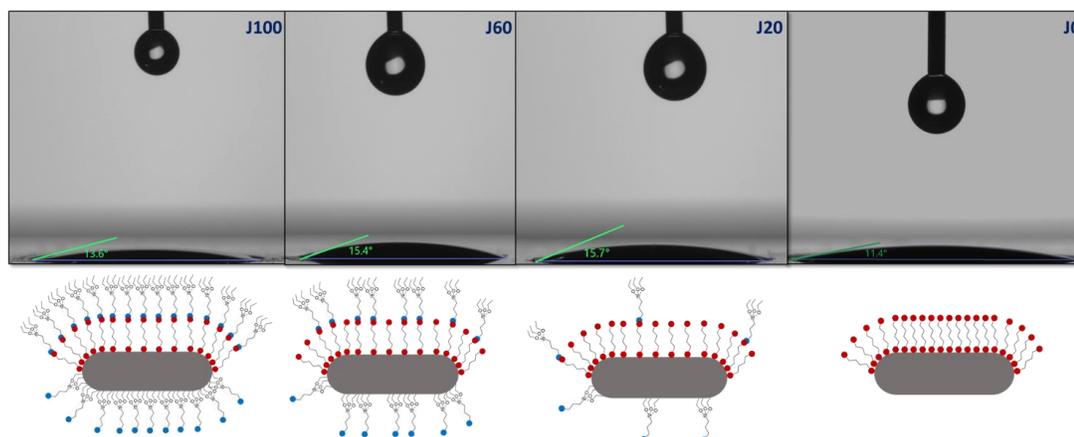
Siguiendo con la caracterización de los nanomateriales, se midió el ángulo de contacto de la misma manera que las funcionalizaciones con ácidos carboxílicos.

**Figura 39.** Medida de ángulo de contacto de los nanomateriales doble cara



Se puede apreciar que el ángulo de contacto aumenta a medida que disminuye la cantidad de APTES agregado para J100, J60 y J20. Esto sucede porque el APTES tiene un grupo amino terminal el cual es muy polar, por tanto, a medida que se agrega este agente funcionalizante se incrementa la hidrofiliidad de la muestra, J60 y J20 tiene leves diferencias en la medida de ángulo de contacto. J0 no tiene la tendencia descrita previamente, y es porque este está funcionalizado por una sola cara con grupos hidroxilos que también son polares, en cambio J20, J60 y J100 están funcionalizados por ambas caras, por una parte, quedan los grupos amino (polares), pero por el otro lado queda la otra parte del APTES, que consiste en un grupo Si-O unido a tres cadenas cortas hidrocarbonadas, por lo cual no son tan hidrofílicas como J0.

**Figura 40.** Imagen de ángulo de contacto entre una gota de agua y **a)** J100  $\theta = 13.6 \pm 0.6^\circ$  **b)** J60  $\theta = 15.4 \pm 0.4^\circ$  **c)** J20  $\theta = 15.7 \pm 0.4^\circ$  **d)** J0  $\theta = 11.4 \pm 1.9^\circ$ . Cada imagen del ángulo de contacto tiene (abajo) una figura que representa la hipótesis de cada muestra, siendo J100 una doble funcionalización con más cantidad de APTES que J0, la cual no tiene APTES, solo el núcleo de  $MnO_2@AA$ .



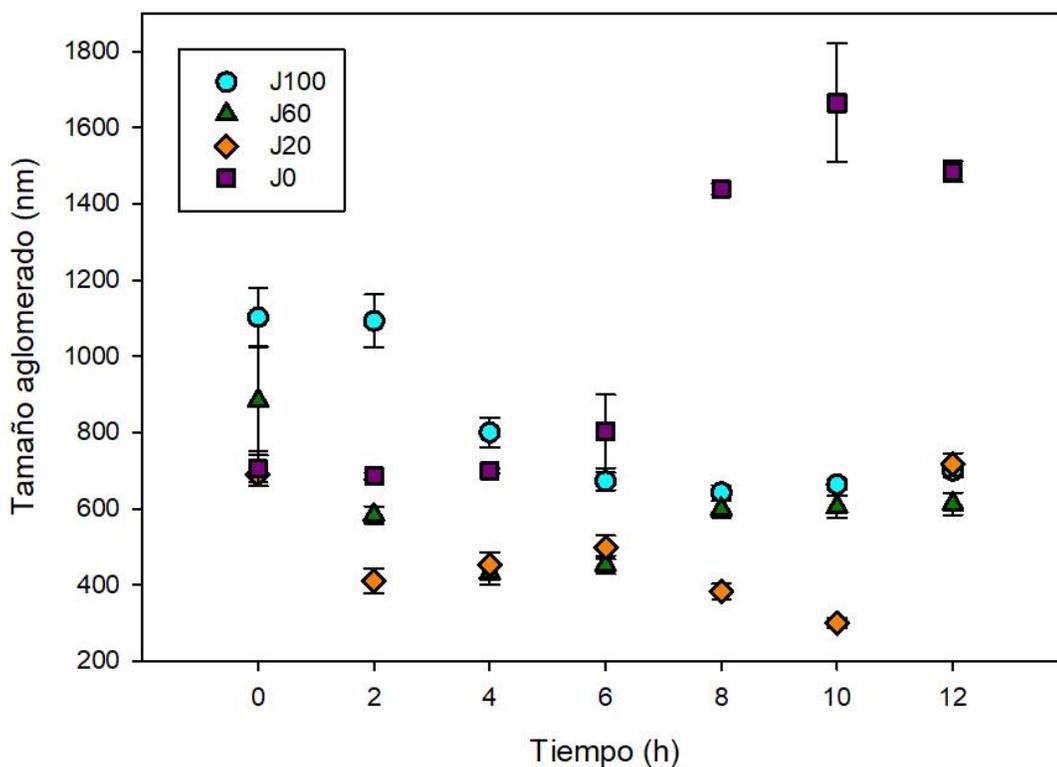
**Propiedades interfaciales.** Se tomó evidencia fotográfica de suspensiones acuosas de los nanomateriales funcionalizados de la misma manera que las funcionalizaciones analizadas en la sección anterior. Inicialmente se prepara la suspensión se observa que J100 parece más dispersa que J60 y J20 porque se ve más oscura aun cuando tienen la misma concentración, pero J0 parece homogénea porque no se ven sólidos suspendidos a simple vista; al pasar las horas las suspensiones J100, J60 y J20 sedimentan mostrando inestabilidad en suspensiones, nuevamente J60 y J20 tienen comportamientos muy similares para esta aplicación. J0 se mantuvo estable durante este tiempo.

*Figura 41. Imagen de suspensión acuosa 100 ppm después de 6 horas para JX.*



Se midió también el tamaño de aglomerado para las suspensiones a través del tiempo.

*Figura 42. Tamaño de aglomerado con respecto al tiempo medido por DLS en modo Intensidad*



Se observa que J100, J60 y J20 presentan sedimentación en las primeras 4 horas. Sin embargo, J100 no sedimenta a la misma velocidad que J60 y J20, por lo tanto podría tener un comportamiento más estable, desde la hora 6 hasta la hora 12 J100 mantiene un tamaño de aglomerado uniforme, comparado con J60 que empiezan a agregarse. J0 como se había analizado anteriormente, se mantiene estable durante las primeras 4 horas y luego empieza a aglomerarse debido a que la suspensión pierde su estabilidad por agregación de las partículas cuando las partículas se aproximan pertinente al movimiento browniano [155].

**Propiedades térmicas.** En la

**Figura 43** se graficaron los 4 termogramas para las funcionalizaciones de esta etapa. Se puede observar que hay una relación entre la pérdida de peso y la cantidad de agente funcionalizante agregado, pues J0 parece tener menor pérdida

de peso global, seguida por J20, J60 y por último J100 el cual tiene mayor pérdida de peso; es decir, a medida que aumenta el porcentaje de APTES agregado, mayor es la pérdida de peso asociada al grado de funcionalización con dicho agente funcionalizante, y concuerda con lo observado en XPS.

Es necesario recordar que J0 es el mismo  $\text{MnO}_2@AA$  analizado previamente, y cuyo termograma tiene varias etapas de acuerdo a su proceso de descomposición con respecto a la temperatura, cuando se agrega APTES a este material dichas etapas desaparecen y solo es visible un cambio de pendiente en  $230\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente (siendo esta temperatura cercana al punto de ebullición del APTES [152]  $T_{\text{eb}}=217^\circ\text{C}$ ). En  $570\text{ }^\circ\text{C}$  se observa una pérdida de peso, cuando  $\text{MnO}_2$  se descompone a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

---

[155] R. Mondragón, J. E. Juliá, A. Barba, and J. C. Jarque, "Preparación y caracterización de nanofluidos: Influencia de variables sobre su estabilidad, estado de aglomeración y propiedades físicas," Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr., vol. 53, no. 3, pp. 101–110, 2014.

J20 y J60 tienen comportamientos muy similares antes de  $230\text{ }^\circ\text{C}$ , donde ocurre la pérdida de agua [142]; en la

**Tabla 6** se describen las asignaciones para cada pérdida de peso con respecto a la temperatura de dichos materiales, las cuales demuestran que en la primera etapa del termograma la pérdida de peso de los materiales es similar, por tanto se esperaría que tuvieran hidrofiliidades análogas, y concuerda con los análisis de ángulo de contacto.

Después de  $230\text{ }^\circ\text{C}$  la pendiente de J60 se torna mayor con respecto a J20, indicando mayor pérdida de peso relacionada con APTES por la descomposición térmica de los grupos aminopropil [142], [156] , como se muestra también en las tablas. Aunque la cantidad de APTES agregado fue proporcional, la pérdida de peso

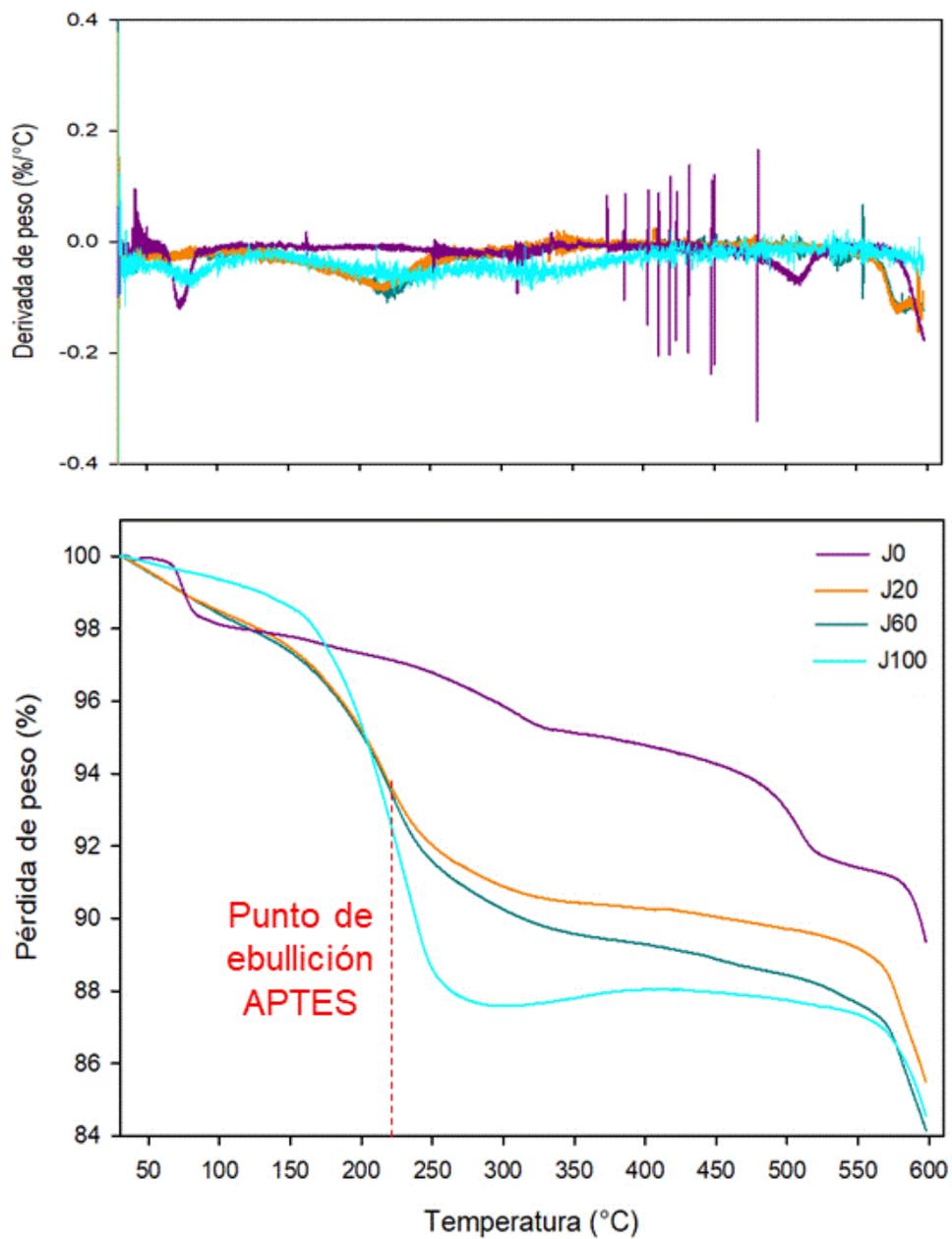
relacionada con el mismo compuesto no lo es; luego la cantidad de agente funcionalizado agregado afecta directa pero no proporcionalmente a la funcionalización de los nanomateriales.

J100 tiene un comportamiento diferente, la pendiente relacionada con la pérdida de agua no es tan inclinada, lo que infiere que se requiere mayor temperatura para que el agua superficial se desprenda del material, aun así, el porcentaje de pérdida de peso relacionada con la eliminación del agua es mayor que la de las otras funcionalizaciones, sugiriendo mayor hidrofiliidad comparado con J60 y J20. En J100 también se observa mayor pérdida de peso relacionada con la presencia de APTES en el material, pero no es proporcional con el porcentaje agregado.

---

[156] A. S. Maria Chong and X. S. Zhao, "Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials," J. Phys. Chem. B, vol. 107, no. 46, pp. 12650–12657, 2003.

*Figura 43. Termogramas de MnO<sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering y luego con APTES variando el porcentaje de APTES agregado.*



**Tabla 6.** Cuantificación de la pérdida de masa de MnO<sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering y luego con APTES variando el porcentaje de APTES agregado. **a)** J0 **b)** J20 **c)** J60 y **d)** J100.

**J0**

Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Asignación
30-81	1.55	Agua
81-335	3.24	Agua y descarboxilación
335-520	3.41	Ácido Adípico

**J20**

Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Asignación
30-230	6.57	Agua
230-570	5.00	Ácido adípico y APTES

**J60**

Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Asignación
30-230	6.71	Agua
230-570	6.20	Ácido adípico y APTES

**J100**

Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Asignación
30-230	7.30	Agua
230-570	6.43	Ácido adípico y APTES

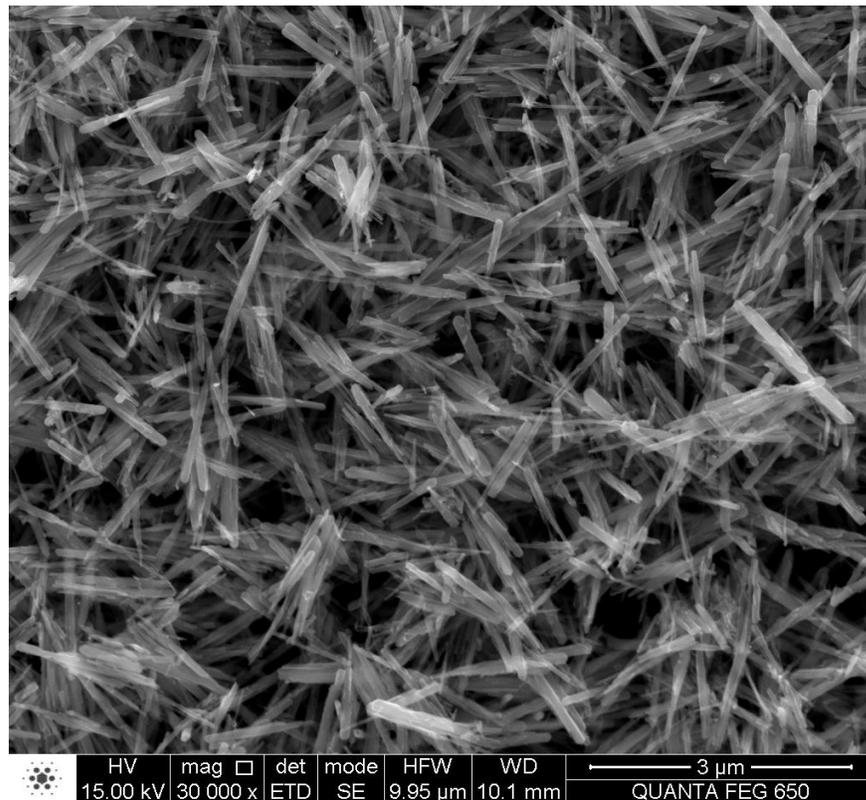
**Propiedades morfológicas.** Adicionalmente se realizó análisis EDS (espectroscopía de rayos x de energía dispersa, EDS por sus siglas en inglés) a J20, con el fin de corroborar si el APTES se había anclado a los nanomateriales. Según la **Tabla 7**, la muestra contiene Manganeso, Carbono y Oxígeno propios del material base, además de Nitrógeno y Silicio, elementos presentes en el APTES. La fórmula molecular para el óxido de manganeso es  $MnO_{2.01}$ , siendo dióxido de manganeso, por lo cual la funcionalización no cambia su fórmula molecular base ni

la morfología, puesto que solo se realizaron cambios químicos sobre la superficie del material.

**Tabla 7.** Cuantificación elemental por EDS para MnO<sub>2</sub> funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering y luego con APTES J20.

Elemento	% Peso	%Atómico
<b>C</b>	1.81	4.18
<b>N</b>	1.32	2.63
<b>O</b>	35.42	61.62
<b>Si</b>	0.87	0.86
<b>Mn</b>	60.58	30.70

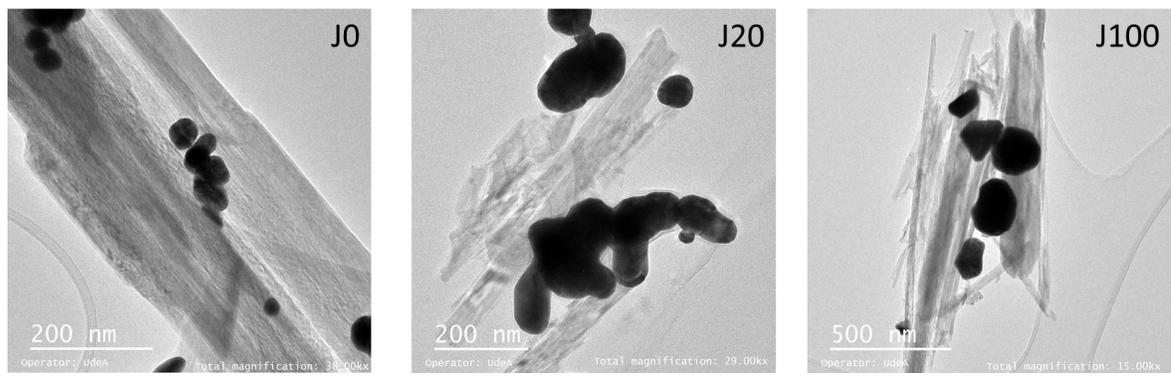
**Figura 44.** Micrografía SEM para nanobarras de J20



Una manera visual de comprobar que los nanomateriales fueran tipo Janus consistió en impregnar nanopartículas de oro (AuNPs) a los nanomateriales, como se

describió en la metodología. En la **Figura 45** se muestran las imágenes de TEM de los nanomateriales tipo Janus impregnados con AuNPs donde se evidencia que las nanopartículas metálicas se adhieren solo una parte de la nanobarra, demostrando su carácter anfifílico, además, dicha adherencia solo sucede en la dimensión axial de la nanobarra, tal como se tenía planteado en la **Figura 4** y como se comprobó mediante SEM en la **Figura 19**.

*Figura 45. Micrografías TEM de nanomateriales tipo Janus impregnados con nanopartículas de oro*



De esta manera, se concluye que los nanomateriales funcionalizados directamente con APTES sobre nanomateriales tipo Janus previamente funcionalizados con otro agente funcionalizante, también presentan carácter anfifílico tipo Janus, lo que abre las posibilidades de modificar químicamente la superficie de los nanomateriales para establecer las propiedades deseadas; a su vez, el grado de modificación está directamente relacionado con la cantidad de agente funcionalizante agregado e influye en las propiedades interfaciales de los nanomateriales y la estabilidad en suspensiones acuosas.

## 2.4 CONCLUSIONES

Con el análisis de resultados de esta sección se puede concluir que es posible sintetizar nanomateriales tipo Janus basados en dióxido de manganeso, a través de la ruta de emulsión Pickering. Además, existe un efecto directo entre el grado de modificación dado por el agente funcionalizante y el grado de hidrofiliicidad de los materiales, es decir, a medida que aumenta la cantidad de APTES agregado, la hidrofiliicidad también disminuye. La funcionalización parcial de ácidos carboxílicos como ácido adípico y ácido hexanoico sobre la superficie de  $\text{MnO}_2$  permitió aumentar su hidrofiliicidad y con ello cambiar sus propiedades anfifílicas, por otra parte, a medida que se agregó APTES como agente funcionalizante en una segunda modificación, se observó mayor pérdida de masa relacionado al grado de funcionalización y aumentó la hidrofiliicidad del material.

### **3. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA HIDROFILICIDAD DE LOS NANOMATERIALES TIPO JANUS SOBRE LA FORMACIÓN DE NANOFLUIDOS**

#### **Resumen**

Se denomina nanofluido a un fluido con nanomateriales en suspensión. En el presente estudio se analizaron nanomateriales con potencial aplicación en formación de nanofluidos para recobro mejorado de petróleo que disminuyen la tensión interfacial entre el heptano y el agua. Se encontró que los nanomateriales permanecen suspendidos en la interfaz agua/aceite, comportamiento que en el material sin funcionalizar no se observaba, probablemente debido a la modificación química superficial realizada en el MnO<sub>2</sub>. Se caracterizaron nanofluidos preparados con 0.01% de nanomaterial mediante pruebas de tamaño de aglomerado, movilidad electroforética y reología; se evidenció que nanomateriales hidrofílicos tienden a formar suspensiones acuosas, mientras que nanomateriales menos hidrofílicos se suspenden en la parte oleosa del sistema agua/nanomateriales/heptano; los nanomateriales tipo Janus al formar nanofluidos pueden disminuir la tensión interfacial entre el agua y el heptano y aumentar la viscosidad cuando forman nanofluidos. También se comprobó que los nanomateriales funcionalizados presentan actividad catalítica para la oxidación de asfaltenos a temperaturas menores de 600 °C.

#### **3.1 INTRODUCCIÓN**

Las técnicas de recobro térmicas buscan disminuir la viscosidad del crudo y mejorar su movilidad, facilitando su fluidez hacia los pozos productores [13].

---

[13] L. Delgadillo and S. Muñoz, "Estudio de la técnica Toe To Heel Steamflood, THSF: Una nueva opción para el recobro de crudo pesado," Rev. Fuentes, vol. 7, no. 1, pp. 49–58, 2009.

Uno de los inconvenientes de estas técnicas es el transporte de nanomateriales a la profundidad requerida, aun así, el transporte de catalizadores en el reservorio es fundamental para poner en contacto dicho material con el crudo durante el proceso de recuperación de petróleo [33]. El reto de la industria petrolera es introducir estas nanopartículas en la formación y estudiar su efecto en la recuperación mejorada de petróleo [157].

Si bien hay estudios para mejorar la recuperación térmica con nanomateriales de óxidos metálicos [38], [158]–[160], no existe una forma establecida de suministrar catalizadores de manera uniforme al medio poroso. Por tanto, el transporte de nanomateriales de óxidos metálicos se convierte en un desafío para la industria petrolera.

La reciente aplicación de nanopartículas disueltas en agua a manera de nanofluido para el recobro mejorado de petróleo constituye una alternativa a las técnicas de recobro convencionales, teniendo un potencial de recuperar un 50% más petróleo de la fracción que no está al alcance de los métodos tradicionales. Un nanofluido se define como un nanomaterial disperso en un fluido base [161].

---

[157] N. A. Ogolo, O. A. Olafuyi, M. O. Onyekonwu, P. Technology, and D. Fund, “Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles,” in *SPE Journal*, 2012, pp. 1–9.

[158] N. Hosseinpour, A. A. Khodadadi, A. Bahramian, and Y. Mortazavi, “Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology,” *Langmuir*, vol. 29, no. 46, pp. 14135–14146, 2013.

[159] N. N. Nassar, A. Hassan, G. Luna, and P. Pereira-Almao, “Kinetics of the catalytic thermo-oxidation of asphaltenes at isothermal conditions on different metal oxide nanoparticle surfaces,” *Catal. Today*, vol. 207, pp. 127–132, 2013.

[160] N. Hosseinpour, Y. Mortazavi, A. Bahramian, L. Khodatars, and A. A. Khodadadi, “Enhanced pyrolysis and oxidation of asphaltenes adsorbed onto transition metal oxides nanoparticles towards advanced in-situ combustion EOR processes by nanotechnology,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 477, pp. 159–171, 2014.

[161] H. Jang, W. Lee, and J. Lee, “Nanoparticle dispersion with surface-modified silica nanoparticles and its effect on the wettability alteration of carbonate rocks,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 554, no. June, pp. 261–271, 2018.

Recientemente, las inundaciones de nanofluidos han sido catalogadas como una novedosa tecnología de recuperación mejorada de petróleo de bajo costo y respetuosa con el medio ambiente [162]. Dentro de las ventajas que exhibe la implementación de los nanofluidos se encuentran la estabilidad de las partículas usadas a las condiciones de los yacimientos, como lo son condiciones de alta temperatura (300 °F), presión (6000 psi) y salinidad (salinidad del agua ppm Cl<sup>-</sup>=50) [163]; la organización de las partículas en la interfaz agua/aceite promueve la estabilidad de los nanomateriales usados para el recobro [164]. Liu y colaboradores [11] [165] evaluaron el uso de nanobarras en recobro mejorado de petróleo basados en pruebas de núcleos de roca porosa en donde el factor de recobro aumentó a aproximadamente un 80% comparado con el agua sola, que únicamente alcanzó 49%. Estos autores concluyeron que este aumento en el factor de recobro es producido por los cambios de mojabilidad causados por el nanofluido en cuestión. En cuanto a nanofluidos estabilizados con nanomateriales Janus para recobro mejorado de petróleo, el primer reporte se encontró en el año 2016 [165] en donde Luo y colaboradores diseñaron un nanofluido de nanofojas anfifílicas de grafeno redujeron la tensión interfacial en un ambiente salino. Hasta el conocimiento de la autora, no se han analizado nanofluidos estabilizados con nanomateriales tipo Janus basados en MnO<sub>2</sub>.

---

[157] N. A. Ogolo, O. A. Olafuyi, M. O. Onyekonwu, P. Technology, and D. Fund, "Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles," in *SPE Journal*, 2012, pp. 1–9.

[162] T. Yin, Z. Yang, Z. Dong, M. Lin, and J. Zhang, "Physicochemical properties and potential applications of silica-based amphiphilic Janus nanosheets for enhanced oil recovery," *Fuel*, vol. 237, no. June 2018, pp. 344–351, 2019.

[163] V. A. Huerta Quiñones, "Caracterización termodinámica de un reservorio a alta presión y temperatura: Caso estudio Lote 64," *Rev. Fuentes El Reventón Energético*, vol. 13, no. 1, pp. 5–20, 2015.

[164] B. Peng, L. Zhang, J. Luo, P. Wang, and B. Ding, "A review of nanomaterials for nano fluid enhanced oil recovery," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 32246–32254, 2017.

[165] D. Luo et al., "Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: High performance at low concentration," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 28, pp. 7711–7716, 2016.

Los nanomateriales inyectados en el yacimiento alteran la humectabilidad de la roca y reducen la tensión interfacial, lo que mejora la producción de petróleo [161], [166]. Sin embargo, hay que tener en cuenta la reactividad de estos nanofluidos para producir las reacciones de combustión requeridas y llevar a cabo la recuperación de petróleo.

Una de las fases más importantes durante una inundación para la combustión *in-situ* húmeda, es asegurar la ignición de manera eficiente y segura [23]. La ignición es una de las fases más críticas de un incendio, por lo tanto, es importante asegurarse que la formación se encienda en el primer intento y que posteriormente permanezca encendida [167]. Por esta razón, generalmente es deseable iniciar la ignición usando algún medio artificial [168]. Klein y Dean en 1968 describieron un método de ignición química, en el cual inyectaron una cantidad de fluido autoinflamable (como aceite de tung) a la formación. El petróleo crudo ligero, el gasóleo y el queroseno también se pueden utilizar como fluido de desplazamiento; sin embargo, es importante que el fluido autoinflamable no se inyecte demasiado en la formación, de lo contrario, el frente de combustión establecido podría quemarse hacia el pozo de ignición [169]. Otros métodos de ignición química propusieron inyectar gasoil y aceite de linaza como fluido autoinflamable [170], [171]. Un inconveniente de estos fluidos es que se encienden espontáneamente y pueden causar accidentes.

---

[157] N. A. Ogolo, O. A. Olafuyi, M. O. Onyekonwu, P. Technology, and D. Fund, "Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles," in SPE Journal, 2012, pp. 1–9.

[166] H. Wu et al., "Silica-based amphiphilic Janus nanofluid with improved interfacial properties for enhanced oil recovery," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 586, no. October 2019, p. 124162, 2020.

[167] E. Unidos, "Método para iniciar la combustión subterránea in situ," US4057107A, 1972.

[168] J. Dagon Molano, S. Mora Uribe, S. Muñoz N., J. Padilla R, and H. Bottía Ramirez, "Efecto de la saturación de agua durante la ignición de un proceso de combustión in situ," Rev. ION, vol. 31, no. 2, pp. 83–97, 2019.

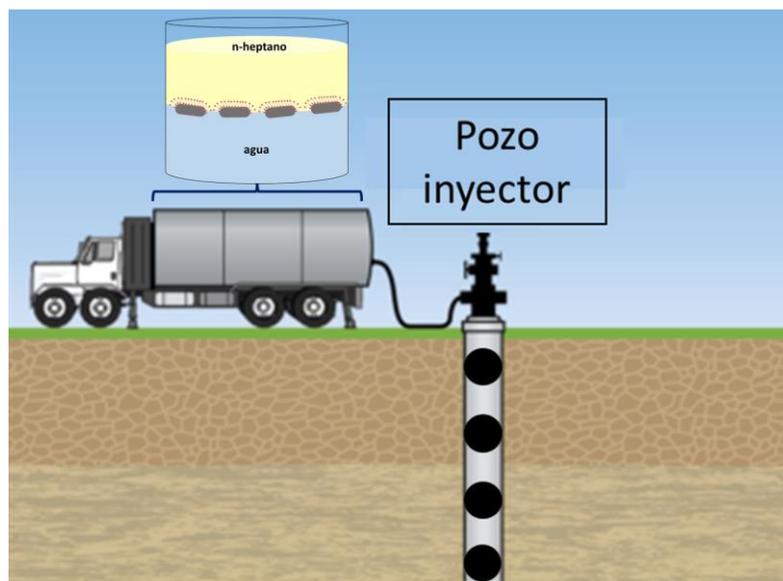
[169] S. David, "Devices and methods for In-situ Combustion Ignition," Bartlesville, 1989.

[170] E. Unidos, "Estimulación de pozo de combustión in situ modificada," US3376929A, 1965.

[171] J. R. Rodriguez, "Experimental and analytical study to model temperature profiles and stoichiometry in oxygen-enriched in-situ combustion," 2004.

En la búsqueda de un medio de transporte de catalizadores hacia el pozo, y con el interés de controlar la reactividad de las reacciones de la Combustión *In-situ*, en este trabajo se propone transportar nanomateriales tipo Janus basados en  $MnO_2$ , dispersos en un sistema de agua/aceite denominado nanofluido, en el cual el aceite es representado por heptano.

*Figura 46. Esquema resumen Capítulo 2*



### 3.2 EXPERIMENTACIÓN

Los nanomateriales tipo Janus analizados en el Capítulo 1 se estudiaron en la preparación de nanofluidos en base agua y heptano.

#### Reactivos

En esta etapa se utilizó n-Heptano 99%p, fue provisto por Sigma Aldrich sin purificación adicional. El agua utilizada fue agua desionizada ( $18M\Omega \cdot cm @ 25^{\circ}C$ ).

**3.2.1 Preparación de nanofluidos.** Se prepararon nanofluidos con igual relación de fases volumétricas (50%v agua y 50%v heptano) al 0.01%p de nanomateriales.

La preparación del nanofluido consistió en dos partes, en la primera se prepararon 7 mL de suspensiones acuosas 168 ppm para cada nanomaterial y se sonicaron por 5 minutos en un baño ultrasonido; en la segunda parte se agregó 7mL de heptano a cada una de las suspensiones y se sonicaron a 15000 rpm por 3 minutos en un UltraTurrax para homogeneizar el sistema.

En este apartado se denominaron E-X a los nanofluidos preparados con el nanomaterial X según la nomenclatura del nanomaterial del capítulo anterior. Es decir, E-MnO<sub>2</sub>@AH corresponde al nanofluido 50%v preparado al 0.01%p de nanomateriales de MnO<sub>2</sub> tipo Janus funcionalizados con ácido hexanoico (AH), del mismo modo que E-J100 corresponde al nanofluido preparado con los nanomateriales denominados J100 (nanomateriales Janus funcionalizados con dos caras con 100%v de APTES agregado), en el Capítulo 1.

### **3.2.2 Caracterización de nanofluidos.**

**Prueba de estabilidad con decantación gravitacional.** Una vez sintetizados los nanofluidos, se identificó la separación de las fases inmediatamente después de su preparación, se tomó registro fotográfico del comportamiento de los nanofluidos a través de 23 días por duplicado. Es necesario resaltar que en ninguna preparación los nanomateriales emulsificaron el heptano y agua disponible, es decir, la separación de fases fue inminente y no se obtuvo emulsión, sin embargo, cierta cantidad de nanomateriales permanecieron en la frontera en el heptano y el agua.

**Caracterización de estabilidad según tamaño de aglomerado y movilidad electroforética.** Se realizó prueba de tamaño de aglomerado de los nanofluidos a través del tiempo en la fase en la cual son más afines. Para ello se prepararon suspensiones cuyo solvente es la fase más afín de los nanomateriales, con la misma concentración que los nanofluidos (168 ppm). Se utilizó un Analizador de Partícula LiteSizer500 (Anton Paar) y se midió el tamaño de aglomerado del nanofluido recién

preparado, con 3 réplicas en cada tiempo. Se prepararon suspensiones acuosas con los nanomateriales a la misma concentración (168 ppm) y se midió la movilidad electroforética con el mismo Analizador de Partícula, esta medida se realizó 3 veces para el mismo valor de pH.

**Prueba de tensión interfacial (líquido-líquido).** Se realizó medida de tensión interfacial (IFT, por sus siglas en inglés *Interfacial Tension*) entre una suspensión acuosa con la misma concentración de los nanomateriales en los nanofluidos, y el heptano, utilizando el método de gota colgante, ajustando la ecuación de Young-Laplace por medio de un equipo DSA25E (KRÜSS). Se utilizó una jeringa de borosilicato para dosificar 45  $\mu\text{L}$  de suspensión en 2 mL de heptano depositado en una celda de cuarzo.

**Reología de los nanofluidos.** El comportamiento reológico de los nanofluidos se estudió en un reómetro MCR 302 Anton Paar equipado con geometría de platos paralelos de 40 mm de diámetro. Para ello, las suspensiones en la cual los nanomateriales tuvieron más afinidad (a la cuales se les midió el tamaño de aglomerado y movilidad electroforética), se sometieron a una curva de flujo, midiendo la viscosidad aparente ( $\mu_a$ ) y esfuerzo cortante variando la velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) entre 0.01 y 1000  $\text{s}^{-1}$  a temperatura ambiente. Las suspensiones se sonicaron antes de su uso para evitar la sedimentación.

**Prueba de pérdida de peso.** Se prepararon nanofluidos como se describió en la sección anterior. Se separaron las fases oleosa y acuosa y se cuantificó la cantidad de nanomateriales que permanecía en cada solvente; para ello se pesó el recipiente antes de introducir la fase separada, se evaporó el solvente a 90°C por 8 horas, se enfriaron los recipientes a temperatura ambiente por media hora y se pesaron nuevamente. Cada medida se realizó tres veces para calcular un valor medio y desviación estándar. Se determinó la cantidad de nanomateriales presente en cada solvente como la diferencia entre los pesos después y antes de agregar la fase, y

se calculó la concentración en partes por millón (ppm) que había en el solvente teniendo en cuenta la cantidad de nanomaterial obtenida en el volumen elegido.

**3.2.3 Pruebas de oxidación de asfaltenos.** Se decidió estudiar adicionalmente la oxidación catalítica de asfaltenos impregnados con los nanomateriales desarrollados en este trabajo. La preparación de la muestra se realizó mediante impregnación de asfaltenos provistos al CICAT. Se puso en contacto una cierta cantidad de asfaltenos con diclorometano y se agitaron manualmente durante 2 minutos a temperatura ambiente, luego se añadieron 200  $\mu\text{L}$  de esta suspensión a 0.05 g de cada material y se mezclaron. Se eliminó el diclorometano en un horno a 60  $^{\circ}\text{C}$  durante 30 min y se recogió la muestra.

Las pruebas se llevaron a cabo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un analizador termogravimétrico Discovery (TA Instruments). Para ello, 6 mg de la muestra en consideración se calentaron con una rampa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bajo un flujo de aire a 50 mL/min desde 30  $^{\circ}\text{C}$  a 450 $^{\circ}\text{C}$ .

Adicionalmente, se realizaron pruebas de termogravimetría (TGA) en un analizador termogravimétrico Discovery (TA Instruments), calentando una muestra de 10 mg en una rampa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bajo un flujo de aire a 25 mL/min desde 30  $^{\circ}\text{C}$  a 600 $^{\circ}\text{C}$ . Se calculó la relación de conversión porcentual ( $\alpha$ ) a partir de los datos de pérdida de masa según la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_T)}{(m_0 - m_{\infty})} \text{ Ecuación 3}$$

Donde  $m_0$  es la masa de la muestra inicial (a  $T=25$   $^{\circ}\text{C}$ ),  $m_{\infty}$  es la masa de la muestra final (a  $T=550$   $^{\circ}\text{C}$ ) y  $m_T$  es la masa de la muestra en cualquier momento a determinada temperatura (T).

### 3.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 3.3.1 Nanofluidos preparados con nanomateriales tipo Janus.

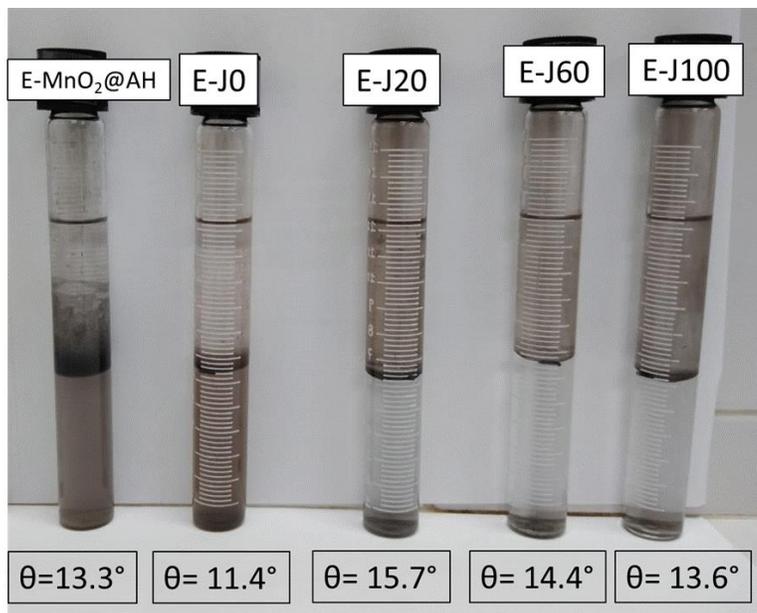
**Decantación gravitacional.** En la **Figura 47** se muestra una fotografía de los nanofluidos recién preparados, denominado día 0; se observa que los nanomateriales a esa concentración se sedimentan, y alguna proporción de todos los nanomateriales tienden a permanecer en la frontera entre el agua y el heptano, probablemente debido a que los nanomateriales tipo Janus poseen diferente química superficial [172]. Atribuyendo al balance hidrófilo-lipófilo, los nanomateriales tipo Janus pueden trasladarse a la interfaz aceite-agua; en consecuencia, se formará una película interfacial estable que es favorable para mejorar la recuperación de aceite en la interfaz agua-aceite [166]. Además, los nanomateriales tienden a formar suspensiones en las fases oleica y acuosa del sistema. Por lo tanto, los nanomateriales tipo Janus podrían servir como un candidato para una mejor recuperación de aceite.

En la **Figura 47** también se muestra que los nanomateriales presentan un cambio de afinidad de fase cuando se prepara el nanofluido. Los nanomateriales  $\text{MnO}_2\text{@AH}$  y J0 tienden a formar suspensiones acuosas mientras que los nanomateriales funcionalizados con APTES (J20, J60 y J100) pueden formar suspensiones oleosas debido a que las cadenas alifáticas del grupo silano aportan un carácter hidrofóbico, aun cuando en la preparación de los nanofluidos los nanomateriales se suspendieron primeramente en agua y luego se agregó el heptano, es decir que los nanomateriales cambiaron de fase según su afinidad con el fluido.

---

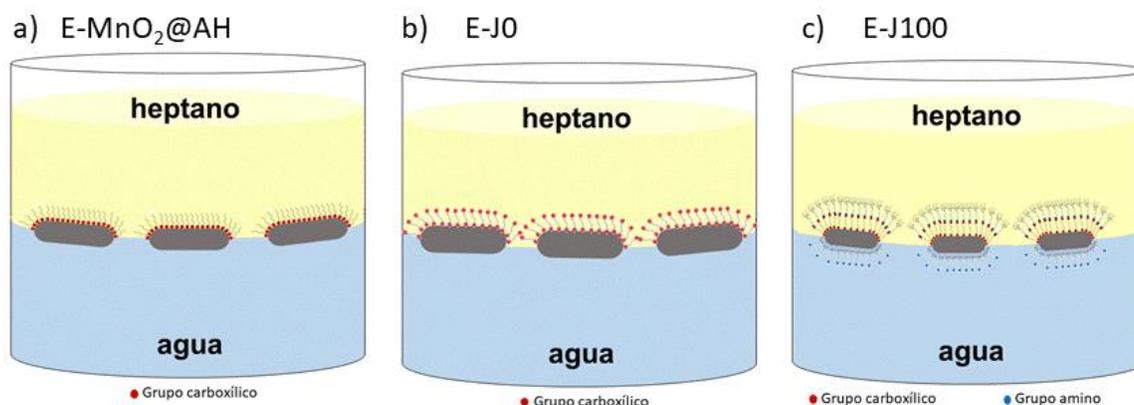
[172] X. C. Luu and A. Striolo, "Ellipsoidal janus nanoparticles assembled at spherical oil/water interfaces," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 47, pp. 13737–13743, 2014.

**Figura 47.** Fotografía de sistema heptano/agua al 0.01% p de nanomateriales e igual relación de fases oleica y acuosa. El valor en el recuadro debajo de cada sistema corresponde al ángulo de contacto estático medido entre el nanomaterial y el agua, medido a 1atm y  $T=25^{\circ}\text{C}$



En la **Figura 48** se esquematizan los modelos de afinidad sugeridos de los nanomateriales funcionalizados con las fases oleica y acuosa. Para los nanomateriales funcionalizados con ácidos carboxílicos se espera que la superficie original del manganeso con grupos hidroxilo superficiales sea afín al agua, siendo el grupo funcional que queda expuesto el que se dirija hacia la fase oleica; en el caso del ácido hexanoico (MnO<sub>2</sub>@AH) una cadena hidrocarbonada de 6 carbonos, y en el caso del ácido adípico (J0) una cadena de igual longitud con un grupo carboxílico terminal. Para los nanomateriales doblemente funcionalizados, los grupos amino son afines al agua mientras que las cadenas hidrocarbonadas del Silano se inclinan a estar en la fase oleica.

**Figura 48.** Esquemas de adsorción de nanomateriales en la interfaz agua/aceite. a)  $MnO_2@AH$  b) J0 c) J100



Funcionalizar con diferentes agentes orgánicos puede llevar a que partículas se dispersen en diferentes solventes. Por ejemplo Crouse y colaboradores [173] funcionalizaron químicamente nanopartículas de óxido de aluminio con tres agentes diferentes: 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS), 2-carboxietil acrilato (CEA) y ácido fosfónico 2-hidroxiethyl metacrilato éster (PAM); la funcionalización con estos agentes logró que la porción menos polar de cada uno de ellos se orientara lejos de la superficie de la nanopartícula, dando un recubrimiento hidrofóbico.

De este modo se mejoró la miscibilidad de las nanopartículas funcionalizadas en solventes apolares comparado con el material sin funcionalizar que era altamente polar. Cada uno de los polvos de nanopartículas de aluminio funcionalizados mostró comportamientos diferentes en solventes como agua, tolueno, etanol, estireno y metacrilato de laurilo (LMA). En otro estudio analizaron suspensiones de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) en varios solventes, el solo cambio de reducir por medios químicos el óxido de grafeno permitió que la dispersión fuera más efectiva en solventes polares a diferencia del GO.

[173] C. A. Crouse, C. J. Pierce, and J. E. Spowart, "Influencing solvent miscibility and aqueous stability of aluminum nanoparticles through surface functionalization with acrylic monomers," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 2, no. 9, pp. 2560–2569, 2010.

Además, funcionalizaron el GO con óxido de poliestireno (PSO-GO) y polietilenglicol (PEG-GO), observando comportamientos diferentes en dispersiones de varios solventes orgánicos; así como la variación de la solubilidad de PEG-GO con diferentes longitudes de cadena en cloroformo [174].

En el presente estudio, los ácidos carboxílicos actúan como dispersantes para suspensiones acuosas de óxidos metálicos, se ha demostrado que los ácidos carboxílicos imponen una carga superficial a los nanomateriales en suspensión por medio de adsorción superficial del grupo  $\text{RCOO}^-$  [175]. Los grupos carboxílicos en el agua se consideran que forman una red de puentes de hidrógeno [176]; de hecho la solubilidad de los nanomateriales funcionalizados con ácidos en el agua puede ser explicada por los puentes de hidrógeno. Un esquema de esto se puede ver la **Figura 49**.

De esta forma, fue factible que los nanomateriales funcionalizados con ácidos adípico y hexanóico formaran suspensiones acuosas estables, en el pH estudiado. Por otra parte, los nanomateriales funcionalizados con silanos pueden ser clasificados como hidrofílicos o hidrofóbicos según la densidad de silanoles superficiales [177].

---

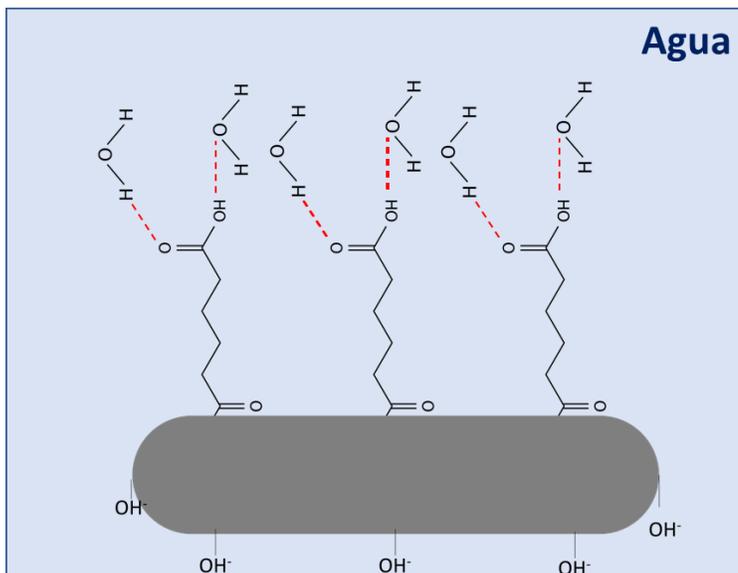
[174] D. W. Johnson, B. P. Dobson, and K. S. Coleman, "A manufacturing perspective on graphene dispersions," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 367–382, 2015.

[175] D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, and C. C. Sorrell, "The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of  $\text{ZrO}_2$ ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 1, pp. 235–244, 2012.

[176] K. Hu and A. J. Bard, "Use of atomic force microscopy for the study of surface acid-base properties of carboxylic acid-terminated self-assembled monolayers," *Langmuir*, vol. 13, no. 19, pp. 5114–5119, 1997.

[177] Y. Tanaka and M. Kawaguchi, "Stability and rheological properties of hydrophobic fumed silica suspensions in mineral oil," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 9, pp. 1274–1279, 2018.

**Figura 49.** Representación de la interacción de  $MnO_2@AA$  con agua. La línea roja punteada simboliza los puentes de Hidrógeno

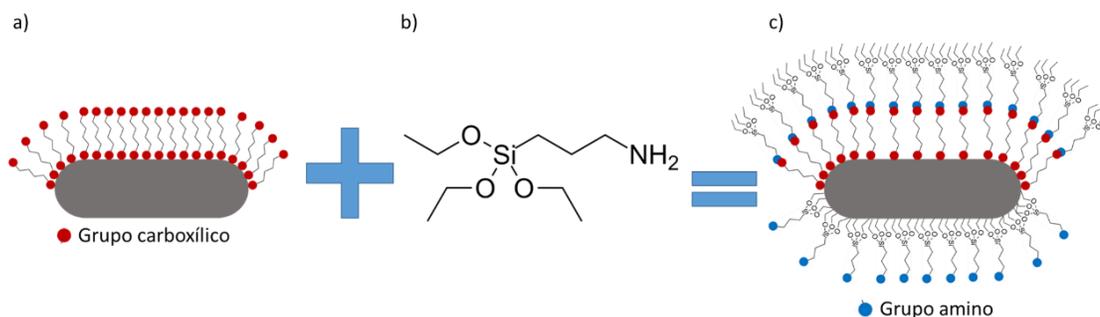


J20, J60 y J100 están funcionalizados con APTES por ambas caras sobre el nanomaterial tipo Janus previamente funcionalizados con ácido adípico ( $MnO_2@AA$ ); cuando el silanol se adsorbe en la superficie del material, queda libre una cadena alifática de tres carbonos y el grupo amino [82], cuando el grupo amino se une al carboxílico [178] queda el restante del APTES, que consiste en un Silicio unido a tres oxígenos, cada uno con su grupo etilo terminal hidrófobo orientado hacia afuera [179]. Funcionalizando con APTES, se están aportando cadenas alifáticas al nanomaterial que le confieren diferentes propiedades de humectabilidad, como se evidenció en la Figura 7 del primer capítulo.

[178] B. G. Abdallah and A. Ros, Surface coatings for microfluidic-based biomedical devices. Woodhead Publishing Limited, 2013.

[179] B. G. Abdallah and A. Ros, Surface coatings for microfluidic-based biomedical devices. Woodhead Publishing Limited, 2013.

**Figura 7.** Hipótesis de funcionalización directa con APTES. **a)**  $MnO_2$  funcionalizado con ácido adípico ( $MnO_2@AA$ ) **b)** Molécula de APTES **c)**  $MnO_2@AA$  funcionalizado con APTES.



En este trabajo se observa que nanomateriales funcionalizados con el aminosilano APTES pueden formar suspensiones con heptano como fluido base, favoreciendo la interacción del solvente orgánico mediante interacciones físicas o covalentes, evitando la aglomeración de partículas [180], en medios orgánicos se pueden formar enlaces siloxano mediante la adsorción de aptes en óxidos metálicos [181]. La adsorción de moléculas de APTES puede llevar a un proceso complejo ya que pueden formar diferentes tipos de enlaces, como puentes de hidrógeno, ácido-base y enlaces siloxano [181]. Cuando el APTES es suspendido en agua se pueden hidrolizar los grupos etoxi del agente funcionalizante por la presencia del agua [182], llevando a una molécula de trisilanol que se podrá enlazar mediante puentes de hidrógeno con grupos etoxi sin hidrolizar [181].

En esta sección, el único parámetro que se modificó fue la mojabilidad del nanomaterial con el cual se prepararon los nanofluidos, según los resultados de ángulo de contacto con las diferentes funcionalizaciones realizadas.

[180] S. Castruita, G & Perera-Mercado, & Iván, Héctor & Ortiz, Meléndez & Alfonso, Jesús & Silva, Mercado & Alfonso, Luis & García-Cerda, L & P García Rodríguez, "Síntesis de compositos polímero-silíce para preparación de membranas," in 2 Simposium Ciencia y Tecnología de Materiales, 2014, no. November.

[181] P. Trens and R. Denoyel, "Adsorption of ( $\gamma$ -aminopropyl)triethoxysilane and related molecules at the silica/heptane interface," *Langmuir*, vol. 12, no. 11, pp. 2781–2784, 1996.

[182] E. Vilarrasa-García, J. A. Cecilia, M. Bastos-Neto, C. L. Cavalcante, D. C. S. Azevedo, and E. Rodriguez-Castellón, "CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption separation process using pore expanded mesoporous silicas functionalized by APTES grafting," *Adsorption*, vol. 21, no. 8, pp. 565–575, 2015.

Se observó que, a partir de la modificación de la mojabilidad, los nanomateriales funcionalizados con grupos silanos y amino terminales, provenientes de APTES cambian la afinidad de permanecer en una fase específica, pasando de estar en la fase acuosa a preferir la fase oleica. La idea de realizar este proyecto se basó en la hipótesis de mejorar la dispersión del MnO<sub>2</sub> en nanofluidos para ser utilizado como catalizador en posibles aplicaciones de recuperación de petróleo; a partir de los resultados del primer capítulo se demostró que se mejoró la afinidad del MnO<sub>2</sub> al agua cuando este óxido metálico se funcionalizó con ácidos carboxílicos, dicha hidrofiliidad se vió afectada negativamente cuando el MnO<sub>2</sub>@AA se funcionalizó por una parte con grupos amino unidos al carboxilo dejando grupos silano terminales, y la otra parte del MnO<sub>2</sub> funcionalizada con el silanol anclada a la superficie, quedando una cadena carbonada y un grupo amino terminal, estos grupos funcionales amino y silano procedentes del APTES.

En los resultados de humectabilidad se evidencia que al hacer la doble funcionalización el ángulo de contacto relativo al agua aumenta, es decir que con los nanomateriales tipo Janus modificados con APTES la hidrofiliidad disminuye y se ve en las fotografías de los nanofluidos de la **Figura 47** al preferir permanecer en la fase oleosa. Sin embargo, es necesario aclarar que, aunque los nanomateriales funcionalizados con APTES cambien de fase al aplicar energía al sistema, también pueden suspenderse en agua por cortos periodos de tiempo (15 min), luego de este tiempo empieza a observarse precipitados en suspensiones acuosas como se analizó en el Capítulo 1. Del análisis de resultados del primer capítulo es necesario resaltar que el ángulo de contacto entre una gota de agua y el nanomaterial aumentó cuando se funcionalizó con APTES.

Los nanofluidos se observaron hasta por 23 días y mostraron que no fueron estables en ese periodo de tiempo, las fotografías se muestran en la **Figura 64** del **ANEXO E** y se evidencia que fueron estables visualmente hasta el segundo día.

**3.3.2 Caracterización de nanofluidos.** La estabilidad de las partículas coloidales en los líquidos está determinada por un equilibrio entre las fuerzas atractivas y repulsivas [183]. Se realizaron suspensiones acuosas para todos los nanomateriales estudiados y suspensiones de los nanomateriales funcionalizados con APTES en el solvente heptano. A estas suspensiones se les determinó el pH, tamaño de aglomerado y movilidad electroforética recién preparadas. Los resultados de las suspensiones acuosas se muestran en la **Tabla 8**.

**Tabla 8.** Resumen de técnicas de caracterización de nanofluidos. **Tamaño de aglomerado:** obtenido del radio hidrodinámico con datos DLS. **Movilidad Electroforética:** Obtenido con la prueba de potencial Zeta en un Analizador de Partícula. **pH:** Medida de acidez o basicidad de la suspensión, medida con un pHmetro

	<b>Tamaño de aglomerado [nm]</b>	<b>Movilidad electroforética [<math>\mu\text{m} \cdot \text{cm}/\text{Vs}</math>]</b>	<b>pH</b>
MnO <sub>2</sub> @AH	411±32	-2.20±0.03	7.0
J0	688±70	-2.27±0.13	7.4
J20	721±130	-1.21±0.11	7.4
J60	1053±115	-0.21±0.06	7.3
J100	2365±250	-0.27±0.14	7.0

En el pH en el cual están los nanofluidos acuosos, los ácidos se encuentran disociados, debido a que el pH de trabajo es mayor que el pK<sub>a</sub> de los ácidos y por lo tanto el grupo carboxílico está desprotonado, impartiendo carga negativa a la suspensión, y se evidencia con los valores más negativos de la movilidad electroforética; esa capa ácida promueve repulsiones electrostáticas que experimentan los grupos carboxílicos con los carboxílicos ionizados [176]. Dichas interacciones electrostáticas son las responsables de la estabilidad de la suspensión en contra de la aglomeración [155].

[183] S. Chen, G. Øye, and J. Sjöblom, "Rheological properties of silica particle suspensions in mineral oil," J. Dispers. Sci. Technol., vol. 26, no. 6, pp. 791–798, 2005.

El nanomaterial tipo Janus  $\text{MnO}_2@AH$  funcionalizado con un ácido presenta menor tamaño de aglomerado que J0, el cual está funcionalizado con un ácido dicarboxílico a un pH más cercano al punto isoeléctrico de estos nanomateriales ( $PI=5.2$ ), aún cuando la cantidad de agente funcionalizante en estos nanomateriales fue similar según los resultados de TGA. Los resultados equivalentes de las funcionalizaciones con ácido adípico y ácido hexanoico sugieren que algunos grupos carboxilos terminales pueden presentar autoensamblaje en la superficie del óxido metálico mediante la adsorción del grupo ácido.

La unión de amina de APTES a los grupos carboxílicos para los nanomateriales funcionalizados por las dos caras, hace que los silanoles de APTES estén disponibles para la unión con el agua o a los grupos hidroxilo superficiales mediante puentes de hidrógeno [182], o la unión con los silanoles superficiales de los nanomateriales, así como la autocondensación con moléculas de APTES sin reaccionar, promoviendo la aglomeración de las partículas en una alta carga de APTES [184].

De la tabla anterior se evidencia que los nanomateriales funcionalizados con APTES presentan mayor tamaño de aglomerado y menor valor absoluto de movilidad electroforética en suspensiones acuosas comparado con los nanomateriales funcionalizados con ácidos caboxílicos (hexanoico y adípico). Esto se debe a que fuerzas de atracción entre las moléculas en estado líquido está determinada por la polaridad de las moléculas [185], los agentes orgánicos utilizados tienen diferentes grados de polaridad según lo determinado por el grupo funcional presente [186].

---

[184] M. Mousavi and E. Fini, "Silanization Mechanism of Silica Nanoparticles in Bitumen Using 3-Aminopropyl Triethoxysilane (APTES) and 3-Glycidyoxypropyl Trimethoxysilane (GPTMS)," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 8, pp. 3231–3240, 2020.

[185] O. Functional and G. Polarity, "Polarity of Organic Compounds Functional Group Ranking by Boiling Points," 2014. [Online]. Available: [chemistry.elmhurst.edu/vchembook/213organicfcgp.html](http://chemistry.elmhurst.edu/vchembook/213organicfcgp.html).

[186] Khan Academy, "Grupos funcionales Introducción," 2020. [Online]. Available: <https://es.khanacademy.org/science/ap-biology/chemistry-of-life/elements-of-life/a/functional-groups>.

Los nanomateriales tipo Janus funcionalizados con los ácidos adípico y hexanoico, presentan grupos hidroxilo superficiales propios del óxido metálico, cadenas hidrocarbonadas y grupos carboxílicos atribuidos a los agentes funcionalizantes; la combinación de carbonos e hidrógenos en la cadena aporta un carácter no polar, sin embargo el grupo funcional carboxílico es el segundo grupo funcional con mayor polaridad debido a la capacidad de enlace de hidrógeno; los nanomateriales tipo Janus funcionalizados con APTES presentan grupos amino y cadenas alifáticas terminales propias del agente funcionalizante; aunque el grupo amino presenta polaridad, no es tan polar como el ácido carboxílico debido a que el nitrógeno de la amina es mucho menos electronegativo que el oxígeno del grupo carboxílico. Por lo tanto, la hipótesis que se plantea es que los nanomateriales funcionalizados con ácidos sean más afines a suspensiones acuosas que los nanomateriales funcionalizados con APTES; esto se evidenció con los menores de tamaño de aglomerado y mayores valores de movilidad electroforética de la **Tabla 8** para MnO<sub>2</sub>@AH y J0.

Las partículas tienen menor proporción a agregarse a medida que aumenta el valor absoluto de movilidad electroforética [187], esto se evidencia ya que los nanomateriales MnO<sub>2</sub>@AH y J0 tienen menor tamaño de aglomerado que los nanomateriales J20, J60 y J100 y está relacionado con lo discutido anteriormente. Cuando se funcionaliza, se busca que los agentes funcionalizantes se adsorban en la superficie y modifiquen la carga superficial de los sólidos suspendidos, por lo tanto se podría mejorar la repulsión electrostática entre las partículas así como se proporciona una barrera estérica a la aglomeración [175].

---

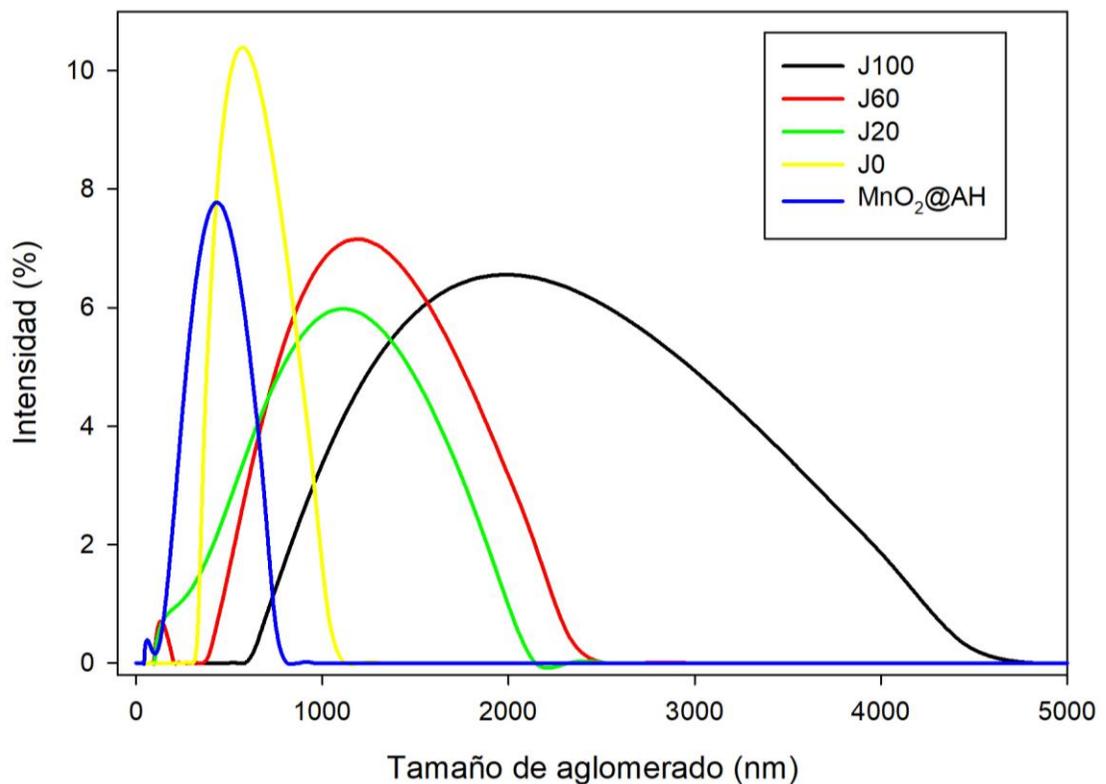
[187] J. D. Clogston and A. K. Patri, "Zeta potential measurement," in *Methods in molecular biology* (Clifton, N.J.), vol. 697, 2011, pp. 63–70.

[175] D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, and C. C. Sorrell, "The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO<sub>2</sub>," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 1, pp. 235–244, 2012.

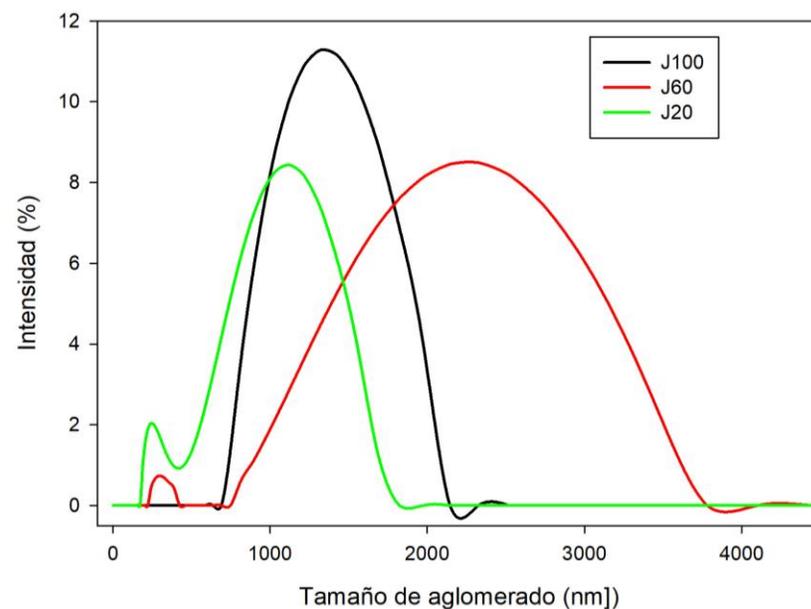
Con la **Tabla 8** se muestra que el uso de ácidos carboxílicos como agentes funcionalizantes mejora las repulsiones logrando valores de movilidad electroforética mayores que los nanomateriales cubiertos con APTES, evitando la aglomeración de las partículas; indicando que la cantidad usada de ácido carboxílico es suficiente para promover dichas interacciones entre las partículas e impartir valores más negativos de movilidad electroforética y mantener los nanomateriales de MnO<sub>2</sub> en un nanofluido acuoso en el pH estudiado.

Los tamaños de aglomerado se muestran en la **Figura 50** para suspensiones acuosas y en la **Figura 51** para suspensiones con solvente heptano, así mismo, los tamaños de aglomerado de los nanomateriales funcionalizados con APTES en suspensión de heptano se resumen en la **Tabla 9**.

*Figura 50. Tamaño de aglomerado de nanomateriales medido por DLS en suspensiones acuosas*



**Figura 51.** Tamaño de aglomerado medido por DLS en suspensiones con solvente heptano



**Tabla 9.** Tamaño de aglomerado promedio de nanomateriales tipo Janus en suspensión de heptano

Nanomaterial	Tamaño de aglomerado [nm]
J20	1321±116
J60	2108±69
J100	1423±84

Según las interacciones que existen entre las moléculas y los solventes (agua y heptano), es posible suspender partículas tipo Janus como J100 en ambos solventes, pero con tamaños de aglomerado mayores a los ácidos para el caso acuoso. El uso de la técnica DLS es importante para monitorear la estabilidad coloidal de los nanomateriales modificados. La agregación se observa con la detección de grupos de partículas con un diámetro mucho mayor al diámetro de partícula, la aglomeración se acelera para producir agregados de tamaño micrométrico, después de este punto la medida es menos significativa ya que el movimiento dominante es la sedimentación de aglomerados grandes [188]. Por lo anterior, se podría concluir que los nanomateriales MnO<sub>2</sub>@AH y J0 presentan mejor

estabilidad a la agregación en suspensiones acuosas que los nanomateriales funcionalizados con APTES, siendo el MnO<sub>2</sub>@AH el que mejor se suspende en medio acuoso.

**Prueba de pérdida de peso.** La **Tabla 10** muestra la concentración en la fase descrita. Según el análisis de resultados se podría inferir que los nanomateriales MnO<sub>2</sub>@AH y J0 permanecen en mayor proporción en la fase acuosa, mientras que los nanomateriales doblemente funcionalizados permanecen en mayor proporción en la fase oleica, como se evidenció en las fotografías. La concentración de nanomateriales en el nanofluido original era 168 ppm.

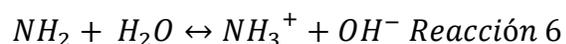
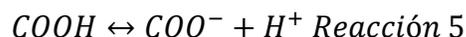
*Tabla 10. Cuantificación de nanomateriales presentes en las fases acuosa u oleica*

Nanomaterial	Solvente	Concentración [ppm]	Solvente	Concentración [ppm]
AH	Agua	106	Heptano	22
J0	Agua	100	Heptano	18
J20	Agua	29	Heptano	120
J60	Agua	40	Heptano	115
J100	Agua	38	Heptano	103

**Prueba de tensión interfacial.** Las mediciones de tensión interfacial (IFT) de los nanomateriales Janus se muestran en la **Figura 52**. Los nanofluidos con nanomateriales funcionalizados tuvieron menor IFT que los preparados con MnO<sub>2</sub> y el sistema heptano/agua. En la literatura está reportado que la humectabilidad de la partícula establece la adsorción de la partícula a las interfaces fluido-fluido y por lo tanto podría modificar la tensión interfacial entre el agua y el aceite [189].

[188] L. Jitkang, Y. S. Pin, C. H. Xin, and L. S. Chun, "Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 381, 2013.

En este trabajo, los nanomateriales parecen adsorberse favorablemente en la interfaz agua/aceite y, por lo tanto, pueden disminuir su tensión interfacial; además, la disminución de la tensión interfacial agua/aceite con los nanomateriales funcionalizados puede ser por la presencia de ácidos carboxílicos en el medio [190]. Del análisis de resultados se considera que cuando el  $MnO_2$  se funcionaliza con ácidos carboxílicos el material se transforma a ser más hidrofílico y podría influir en la adsorción de los nanomateriales en las fases, por otra parte, el sistema agua/heptano y nanomateriales funcionalizados muestra un decrecimiento en la tensión interfacial; esto sugiere que las interacciones ácido/base pueden afectar las cargas superficiales de las interfaces heptano/agua y sólido/agua [191]; los sitios ionizados ácidos o básicos en las interfaces entonces influirán en el comportamiento de adsorción y se pueden alterar la humectabilidad [191]. En los grupos carboxílico y amino se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones de ionización:



Cuando los anteriores grupos funcionales se encuentran en la forma no ionizada son liposolubles, y cuando están en la forma ionizada son hidrosolubles; por esta razón pueden alterar la humectabilidad de la partícula y consecuentemente disminuir la tensión interfacial. Estos resultados están acordes con Lutz y colaboradores [192] en el cual funcionalizaron una peptina para obtener menor tensión interfacial entre agua y aceite.

---

[189] P. Esmailzadeh, N. Hosseinpour, A. Bahramian, Z. Fakhroueian, and S. Arya, "Effect of  $ZrO_2$  nanoparticles on the interfacial behavior of surfactant solutions at air-water and n-heptane-water interfaces," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 361, pp. 289–295, 2014.

[190] M. Solutions, "Effect of the Asphaltene Oxidation Process on the Formation of Emulsions of Water in Oil (W/O)," pp. 1–21, 2018.

[191] S. Hoeiland, T. Barth, A. M. Blokhuis, and A. Skauge, "The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 30, no. 2, pp. 91–103, 2001.

[192] R. Lutz, A. Aserin, L. Wicker, and N. Garti, "Structure and physical properties of pectins with block-wise distribution of carboxylic acid groups," *Food Hydrocoll.*, vol. 23, no. 3, pp. 786–794, 2009.

La tensión interfacial agua/heptano fue  $47.73 \pm 0.35$  mN/m a  $25^\circ\text{C}$ , lo cual está de acuerdo con los resultados reportados por Lei y colaboradores [193]. La **Figura 52** muestra la adición de nanomateriales al sistema agua/heptano, evidenciando reducción de la IFT de 2 mN/m con el  $\text{MnO}_2$ , cuando se añaden los nanomateriales tipo Janus al sistema agua/aceite se logra modificar los efectos interfaciales y reducir la tensión interfacial en 7.9% y 8.1% para J0 y  $\text{MnO}_2@AH$  respectivamente mediante la tendencia de los nanomateriales tipo Janus a adsorberse en la interfaz agua-aceite. Se logra evidenciar un efecto de la cantidad de agente funcionalizante en los nanomateriales sobre la tensión interfacial del sistema; a medida que aumenta la cantidad de APTES sobre los nanomateriales Janus doblemente funcionalizados acorde con las mediciones de TGA, la tensión interfacial del sistema heptano/agua disminuye; esto puede ser atribuido a un aumento de las moléculas de APTES adsorbidas en la interfaz agua-heptano [194].

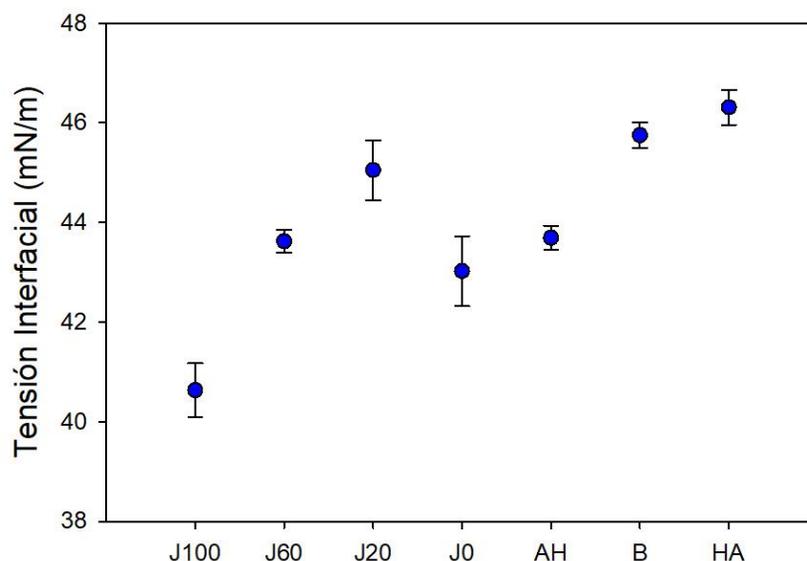
Al aumentar la cantidad de APTES, se modifica el balance hidrofílico-lipofílico de la nanopartícula, como si se tratara de un tensoactivo; al incrementar el porcentaje de este agente funcionalizante se promueve la interacción de los grupos funcionales del APTES con la partícula base ( $\text{MnO}_2@AA$ ), los grupos silano se hidrolizan y se enlazan con los grupos hidroxilo del dióxido de manganeso, y el grupo amino protonado ( $\text{NH}_3^+$ ) del APTES puede formar un par iónico con el grupo carboxilo desprotonado ( $\text{COO}^-$ ) del ácido adípico; como se discutió en el capítulo anterior. Dicha interacción asume que hay mayor cantidad de APTES en J100 que en J20, según los análisis de resultados de TGA, el aumento de concentración de agente funcionalizante disminuye la tensión interfacial.

---

[193] S. Zhang, X. Lu, J. Wu, W. Tong, Q. Lei, and W. Fang, "Interfacial tensions for system of n - heptane + Water with quaternary ammonium surfactants and additives of NaCl or C2-C4 alcohols," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 3, pp. 860–868, 2014.

[194] Y. Yang and W. F. Pu, "Low interfacial tension emulsion flooding under harsh reservoir conditions: the effect of phase inversion behavior on enhanced oil recovery," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 7, pp. 1065–1074, 2020.

**Figura 52.** Medidas de tensión interfacial determinadas por el método de gota colgante



Cuando la relación de APTES agregada disminuye del 100% al 60% la tensión interfacial aumenta 3 mN/m, y cuando se disminuye del 60% al 20% causa un incremento de 1.4 mN/m; esta dependencia de la concentración con la tensión interfacial sugiere que los nanomateriales tipo Janus en la interfaz experimentan cambios de configuración para adaptarse a otros Janus, formando una monocapa en la interfaz [195].

Un parámetro para tener en cuenta en las medidas de tensión interfacial es la hidrofobicidad de los materiales. Así como la cantidad de APTES agregado influyó en la tensión interfacial, lo mismo sucedió con el ángulo de contacto (**Figura 39**). Tanto para los nanomateriales funcionalizados directamente con APTES como los funcionalizados con ácidos por el método de emulsión Pickering, los que presentan mayor afinidad por el agua, es decir menor ángulo de contacto, presentan menor tensión interfacial.

[195] Y. Jiang, T. I. Löblich, C. Huang, Z. Sun, A. H. E. Müller, and T. P. Russell, "Interfacial Assembly and Jamming Behavior of Polymeric Janus Particles at Liquid Interfaces," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 38, pp. 33327–33332, 2017.

**Pruebas reológicas.** Las curvas de flujo de las suspensiones preparadas con los nanomateriales y las fases acuosa y orgánica del sistema se muestran en la **Figura 53**. Las propiedades reológicas de suspensiones se ven afectadas por fuerzas coloidales entre las partículas debido a la fuerte interacción entre ellas, las fuerzas hidrodinámicas, y el movimiento browniano, que está relacionado con la estabilidad de las suspensiones [155].

En la **Figura 53** se observa que la presencia de nanomateriales en las suspensiones aumenta la viscosidad de la fase pura. Los parámetros reológicos de una suspensión dependen de la concentración de partículas, pH y la formación de agregados [196]; las suspensiones poseen la propiedad de deformarse bajo la acción de un esfuerzo de cizalladura y generalmente es de varios ordenes de magnitud respecto a las escalas de deformación de la fase pura, bajo la misma tasa de deformación, tal como se observó para estas suspensiones [197]. La presencia de partículas en estos fluidos Newtonianos puede generar comportamientos no Newtonianos en las suspensiones.

En este trabajo se observaron dos regiones típicas de fluidos reofluidizantes [198], en la primera etapa la viscosidad disminuye al aumentar la tasa de deformación y la ecuación de la ley de potencia se ajusta para esta región, la segunda región es denominada meseta newtoniana, donde la viscosidad es constante a velocidades de corte cambiantes [199].

---

[196] F. A. Ramón, "Reología de suspensiones sólido-líquido." 2008.

[197] M. O. Bustamante, "Reología de suspensiones," p. 86, 1999.

[198] T. J. Zolper et al., "Energy efficient siloxane lubricants utilizing temporary shear-thinning," *Tribol. Lett.*, vol. 49, no. 3, pp. 525–538, 2013.

[199] F. j. Galindo-rosales and F. j. Rubio-hernández, "Numerical Simulation in Steady Flow of Non-Newtonian Fluids in Pipes with Circular Cross-Section," *Numer. Simulations - Examples Appl. Comput. Fluid Dyn.*, no. November 2010, pp. 2–22, 2010.

Además de ser constante la viscosidad, es la misma para los fluidos puros. Esto se atribuye a que los fluidos reofluidizantes disminuyen considerablemente la resistencia al flujo, a velocidades de deformación altas las fuerzas de interacción disminuyen y con ello la viscosidad aparente del nanofluido [200][201]; asimismo, la microestructura de la suspensión se rompe con el aumento de cizalla y la viscosidad disminuye a medida que las partículas fluyen libremente, la suspensión entonces adquiere un comportamiento newtoniano como el del fluido base [183][202].

Se observó además en la **Figura 53** que la viscosidad de los nanofluidos es mayor que la del agua y el heptano, esto podría explicarse por las fuerzas intermoleculares presentes en los nanomateriales Janus que favorecen este comportamiento [203]. El cambio en la reología de la fase de desplazamiento (agua o heptano) es un factor importante en el recobro mejorado de petróleo, debido a que fluidos reofluidizantes pueden permitir que el frente de desplazamiento sea más estable [204].

En la **Figura 54** hay relación entre el tamaño de aglomerado y las pruebas reológicas. De los nanomateriales doblemente funcionalizados con APTES (J20, J60 y J100), a medida que el tamaño de aglomerado aumenta, la viscosidad de la suspensión en heptano disminuye, lo mismo sucede con los nanomateriales funcionalizados con ácidos en suspensiones acuosas.

---

[200] E. Saeed, M. M. Piñeiro, C. Hermida-Merino, and M. J. Pastoriza-Gallego, "Determination of transport properties of glycol-based nanofluids derived from surface functionalized graphene," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2, 2019.

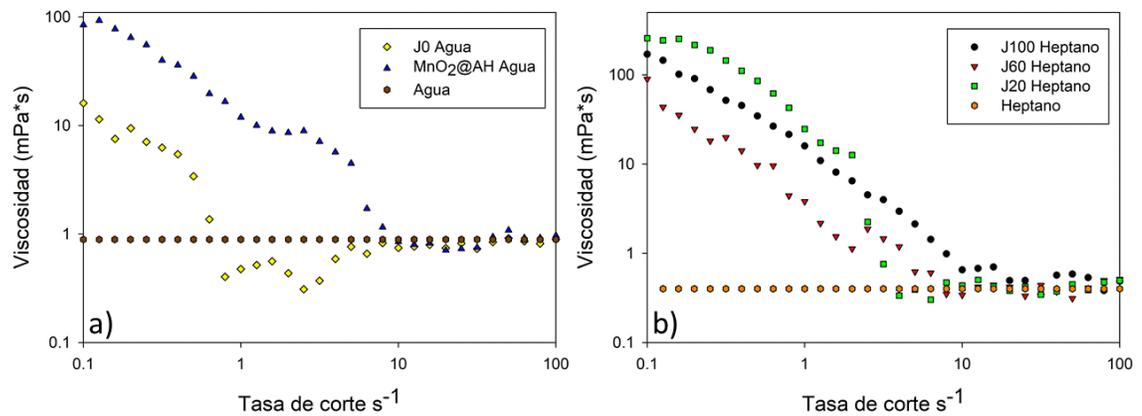
[201] J. P. Vallejo, G. Żyła, J. Fernández-Seara, and L. Lugo, "Influence of six carbon-based nanomaterials on the rheological properties of nanofluids," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2, pp. 1–19, 2019.

[202] J. P. Meyer, S. A. Adio, M. Sharifpur, and P. N. Nwosu, "The Viscosity of Nanofluids: A Review of the Theoretical, Empirical, and Numerical Models," *Heat Transf. Eng.*, vol. 37, no. 5, pp. 387–421, 2016.

[203] L. J. Giraldo, J. Gallego, J. P. Villegas, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Enhanced waterflooding with NiO/SiO<sub>2</sub> 0-D Janus nanoparticles at low concentration," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 174, pp. 40–48, 2019.

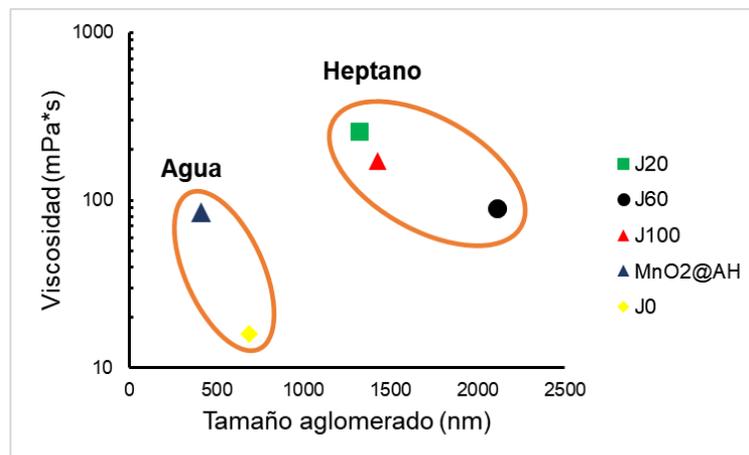
[204] C. Xie, W. Lv, and M. Wang, "Shear-thinning or shear-thickening fluid for better EOR? — A direct pore-scale study," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 161, no. December 2016, pp. 683–691, 2018.

**Figura 53.** Curvas de flujo para nanofluidos con materiales funcionalizados en a) sistema acuoso b) Sistema en heptano



En el 2017 Turgut y colaboradores [205] realizaron una extensa revisión sobre el efecto del tamaño de partícula en la viscosidad de nanofluidos, numerosos trabajos reportaron que la viscosidad efectiva de los nanofluidos se incrementa cuando el tamaño de partícula disminuye, y están acordes con otros reportes bibliográficos [206].

**Figura 54.** Relación entre la viscosidad y el tamaño de aglomerado de los nanofluidos. En los óvalos se identifica el solvente con el cual se realizó el nanofluido



[205] H. D. Koca, S. Doganay, A. Turgut, I. H. Tavman, R. Saidur, and I. M. Mahbulul, "Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. April 2016, pp. 1664–1674, 2018.

[206] J. C. García Quesada, "Reología de sistemas multifásicos," Universidad de Alicante. 2008.

Las viscosidades más altas son observadas para las suspensiones en heptano, se atribuyen a la formación de estructuras agregadas; de otra manera las suspensiones acuosas presentan menores viscosidades por cizallamiento, demostrando menos agregación de las partículas modificadas con ácidos carboxílicos lo cual es coherente con lo discutido con los tamaños de aglomerado y valores de movilidad electroforética. Para efectos de transporte en aplicaciones de recobro mejorado, se busca aumentar la eficiencia del desplazamiento mediante el aumento de la viscosidad del agua inyectada o fluido desplazamiento [207] para mejorar la fuerza de empuje e incrementar las cantidades de aceite recuperadas [208]; por lo tanto, el mejor escenario con estos nanomateriales, sería el nanofluido estable que mayor viscosidad presentara y suficiente fluidez para bombear al pozo inyector. Por lo anterior se propone que el nanofluido que tendría mayor aplicación en el recobro mejorado de petróleo sería la suspensión acuosa de  $\text{MnO}_2@AH$ , ya que los nanofluidos preparados con los nanomateriales funcionalizados con APTES presentan mayor aglomerados y menor disminución de la tensión interfacial. Para los mecanismos de recobro mejorado, es importante que los nanofluidos puedan disminuir la tensión interfacial entre el agua y el aceite para aumentar el número de capilares y conducir a un aumento de la recuperación de aceite[203], [209], [210].

**3.3.2 Efecto del cambio de hidrofiliicidad en la oxidación de asfaltenos.** En la **Figura 55** se observa las curvas de DSC y conversión de asfaltenos recuperados y los nanomateriales impregnados con asfaltenos.

---

[207] J.-L. Salager, "Recuperacion Mejorada Del Petroleo," Cuad. FIRP, p. 35, 2005.

[208] C. D. Pineda Bautista, "Estudio fluidodinámico en la inyección de nanopartículas de óxido de aluminio y de óxido de silicio para diferentes formas de poros en recobro mejorado aplicando dinámica de fluidos computacional (CFD)." Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, p. 2019, 2019.

[209] F. Sagala, A. Hethnawi, and N. N. Nassar, "Hydroxyl-functionalized silicate-based nanofluids for enhanced oil recovery," Fuel, vol. 269, no. February, 2020.

[210] L. J. Giraldo et al., "The effects of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions," J. Pet. Sci. Eng., vol. 159, no. September, pp. 841–852, 2017.

La conversión de pérdida de peso para los asfaltenos no adsorbidos (línea roja punteada) no muestran cambios significativos antes de 400°C debido a que entre 400-450 °C existe el craqueo térmico a baja temperatura, después de los 450 °C ocurre la oxidación completa de los asfaltenos a productos [38]; este dato está relacionado con un pico de exotermicidad para los asfaltenos no adsorbidos (línea azul punteada) con los resultados de DSC.

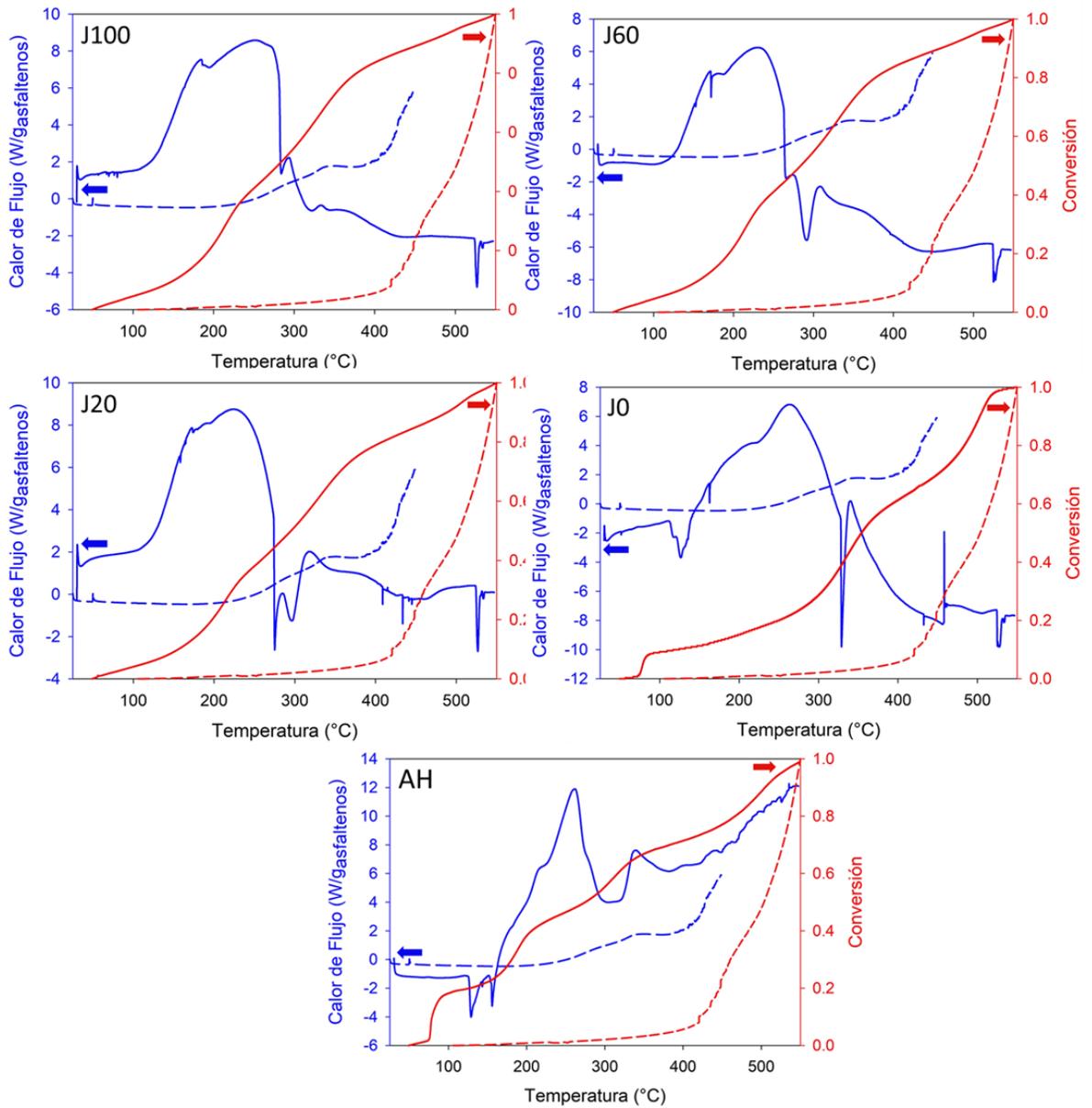
Para los nanomateriales impregnados con asfaltenos el perfil de conversión y el calor de flujo generado cambió drásticamente. Se muestra que para todos los nanomateriales funcionalizados, el grado de conversión de asfaltenos es mayor a temperaturas menores que los asfaltenos libres, por lo que se podría concluir que los nanomateriales presentan actividad catalítica. Por otra parte, el grado de exotermicidad para la oxidación de nanomateriales funcionalizados impregnados con los asfaltenos es mayor que los asfaltenos mismos.

Cuando los asfaltenos se adsorbieron en los nanomateriales, la oxidación de asfaltenos se produjo a temperaturas menores a 300 °C, esta disminución en la temperatura de oxidación comprueba la idea que los nanomateriales estudiados pueden catalizar la reacción de oxidación de asfaltenos y mejorar el proceso, ya que según las curvas de DSC se observa que empieza a aumentar el calor de flujo 150 °C para la mayoría de los nanomateriales con asfaltenos adsorbidos. Estos resultados están acordes con lo reportado por Drici y Vossoughi, quienes estudiaron el efecto de arcillas, sílice y alúmina sobre la combustión de crudos utilizando DSC y TGA [211]. En el rango de temperatura estudiado los nanomateriales presentan reactividad; en cuanto a la exotermicidad, los nanomateriales que presentan mayor pico de exotermicidad son MnO<sub>2</sub>@AH seguido por J20 y J100; aun así todos los nanomateriales presentan picos de exotermicidad a temperaturas menores de 300 °C.

---

[211] B. J. Abu Tarboush and M. M. Husein, "Oxidation of asphaltenes adsorbed onto NiO nanoparticles," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 445–446, pp. 166–171, 2012.

**Figura 55. Eje izquierdo (azul):** Curvas DSC para asfaltenos (línea discontinua) y nanomateriales impregnados con asfaltenos (línea continua). **Eje derecho (rojo):** Conversión obtenida de TGA en función de la temperatura para asfaltenos (línea discontinua) y nanomateriales impregnados con asfaltenos (línea continua)



### 3.4 CONCLUSIONES

De acuerdo con lo evidenciado en este capítulo, se concluye que los nanomateriales analizados no forman emulsiones en las condiciones de trabajo (50%v fase acuosa y 50%v fase oleosa en agitación a 15000 rpm por 3 min), sin embargo, pueden estar en la interfaz agua/aceite, así como formar suspensiones en solvente acuoso y heptano, propiedad que no presentaba el MnO<sub>2</sub> sin modificar. La caracterización de suspensiones formadas con los nanomateriales de MnO<sub>2</sub> funcionalizados, dan indicios de formación de nanofluidos; nanomateriales hidrofílicos pueden dispersarse en suspensiones acuosas y aumentar la viscosidad del nanofluido. Además, los nanomateriales tipo Janus estudiados demostraron tener actividad catalítica en la oxidación de asfaltenos.

#### 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Según el análisis de resultados de este trabajo de investigación se determinó que el uso de ácidos carboxílicos como agentes funcionalizantes en la síntesis de nanomateriales tipo Janus a través del método de emulsión Pickering, conduce a cambios en las propiedades anfífilas del  $\text{MnO}_2$ , aumento de la reología de los nanofluidos preparados con dichos nanomateriales, disminución del ángulo de contacto entre el agua y el material, así como reducción de la tensión interfacial, lo que indica que los nanomateriales tipo Janus sintetizados podrían ser prometedores para la aplicación en recobro mejorado de petróleo.

De acuerdo con los objetivos planteados en el presente trabajo y como se evidenció en cada sección, se logró sintetizar nanomateriales tipo Janus de  $\text{MnO}_2$  funcionalizados con ácido adípico y ácido hexanoico, observando mejoras en el comportamiento de estos nanomateriales en suspensiones acuosas debido al aumento de hidrofilicidad. Se pudo evidenciar por técnicas de microscopía el carácter Janus de los nanomateriales sintetizados, además se pudo comprobar el grado de modificación por medio de análisis termogravimétricos; se determinó que a medida que aumenta la cantidad de agente funcionalizante APTES sobre los nanomateriales, aumenta el grado de modificación y disminuye la hidrofobicidad de los nanomateriales. También se puso en evidencia la posibilidad de realizar funcionalizaciones sobre nanomateriales previamente funcionalizados, permitiendo modificar la química superficial del  $\text{MnO}_2$  para aportar las propiedades anfífilas deseadas.

Los nanomateriales parecen ser prometedores en el uso de técnicas de recobro mejorado y pueden formar nanofluidos que pueden ser transportables. Se pudo observar que el cambio de humectabilidad de los nanomateriales otorgado por el tipo y cantidad de agente funcionalizante modifica el tipo de suspensión a estabilizar, siendo los nanomateriales más hidrofílicos dispersos en suspensiones

acuosas, y los nanomateriales menos hidrofílicos mostraron tendencia a permanecer en el heptano. En cuanto a los nanomateriales más hidrofílicos (funcionalizados con ácidos carboxílicos) parecen ser promisorios en aplicaciones de EOR, pueden reducir la tensión interfacial entre el agua y heptano hasta un 8%, y aumentan la viscosidad en la interfaz agua/aceite hasta 10 mPa\*s y 100 mPa\*s para funcionalizaciones con ácido adípico y ácido hexanoico respectivamente, características importantes en aplicaciones en recobro mejorado de petróleo. Además, los nanomateriales funcionalizados de MnO<sub>2</sub> mostraron reducción en la temperatura de oxidación de asfaltenos y actividad catalítica en esta reacción.

## BIBLIOGRAFÍA

A. A. Olajire, "Review of ASP EOR ( alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery ) technology in the petroleum industry : Prospects and challenges," *Energy*, vol. 77, pp. 963–982, 2014.

A. Amrollahi, N. Hosseinpour, A. Bahramian, and A. Vatani, "Physicochemical and Engineering Aspects In-situ upgrading of reservoir oils by in-situ preparation of NiO nanoparticles in thermal enhanced oil recovery processes," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 520, pp. 289–300, 2017.

A. Bera and H. Belhaj, "Application of nanotechnology by means of nanoparticles and nanodispersions in oil recovery - A comprehensive review," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 34, pp. 1284–1309, 2016.

A. Li et al., "A facile fabrication route for binary transition metal oxide-based Janus nanoparticles for cancer theranostic applications," *Nano Res.*, vol. 11, no. 10, pp. 5735–5750, 2017.

A. Mehdilo and M. Irannajad, "Evaluation of pyrolusite flotation behavior using a cationic collector," *J. Min. Sci.*, vol. 50, no. 5, pp. 982–993, 2014.

A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, and S. Ravaine, "Production of large quantities of 'Janus' nanoparticles using wax-in-water emulsions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 332, no. 1, pp. 57–62, 2009.

A. Perro, F. Meunier, V. Schmitt, and S. Ravaine, "Production of large quantities of 'Janus ' nanoparticles using wax-in-water emulsions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 332, pp. 57–62, 2009.

A. Perro, S. Ravaine, E. Bourgeat-lami, and E. Duguet, "Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles," *J. Mater. Chem.*, pp. 3745–3760, 2005.

A. Polini and F. Yang, *Physicochemical characterization of nanofiber composites*. Elsevier Ltd, 2017.

A. R. Mainar et al., "Manganese oxide catalysts for secondary zinc air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance," *Electrochim. Acta*, vol. 217, pp. 80–91, 2016.

A. S. Maria Chong and X. S. Zhao, "Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 46, pp. 12650–12657, 2003.

A. Turta, *In Situ Combustion*, First Edit. Elsevier Inc., 2013.

A. Valor, E. Reguera, E. Torres-García, S. Mendoza, and F. Sanchez-Sinencio, "Thermal decomposition of the calcium salts of several carboxylic acids," *Thermochim. Acta*, vol. 389, no. 1–2, pp. 133–139, 2002.

A. Zamani, B. Maini, and P. Pereira-almao, "Experimental Study on Transport of Ultra-Dispersed Catalyst Particles in Porous Media," *Energy Fuels*, vol. 62, no. 8, pp. 4980–4988, 2010.

A. Zenerino, C. Peyratout, and A. Aimable, "Synthesis of fluorinated ceramic janus particles via a pickering emulsion method," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 450, pp. 174–181, 2015.

B. Bai, Q. Qiao, J. Li, and J. Hao, "Synthesis of three - dimensional ordered mesoporous MnO<sub>2</sub> and its catalytic performance in formaldehyde oxidation," Chinese J. Catal., vol. 37, no. 1, pp. 27–31, 2016.

B. G. Abdallah and A. Ros, Surface coatings for microfluidic-based biomedical devices. Woodhead Publishing Limited, 2013.

B. G. Abdallah and A. Ros, Surface coatings for microfluidic-based biomedical devices. Woodhead Publishing Limited, 2013.

B. G. Fernando Moisés, "Estudio del catalizador TiO<sub>2</sub> soportado en films de alcohol polivinílico en la degradación del colorante negro reactivo 5 ", Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2014.

B. Peng, L. Zhang, J. Luo, P. Wang, and B. Ding, "A review of nanomaterials for nano fluid enhanced oil recovery," RSC Adv., vol. 7, pp. 32246–32254, 2017.

B. Qiao, T. J. Wang, H. Gao, and Y. Jin, "High density silanization of nano-silica particles using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)," Appl. Surf. Sci., vol. 351, pp. 646–654, 2015.

B. R. Strohmeier and D. M. Hercules, "Surface spectroscopic characterization of manganese/aluminum oxide catalysts," J. Phys. Chem., vol. 88, no. 21, pp. 4922–4929, 2005.

B. S. Pradhan, L. Xu, and S. Chen, "Janus Nanoparticles by Interfacial Engineering," Adv. Funct. Mater., pp. 2385–2392, 2007.

B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, N. A. Daud, and Z. A. Talib, Functionalization of graphene oxide via gamma-ray irradiation for hydrophobic materials. Elsevier Inc., 2018.

C. A. Crouse, C. J. Pierce, and J. E. Spowart, "Influencing solvent miscibility and aqueous stability of aluminum nanoparticles through surface functionalization with acrylic monomers," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 2, no. 9, pp. 2560–2569, 2010.

C. D. Pineda Bautista, "Estudio fluidodinámico en la inyección de nanopartículas de óxido de aluminio y de óxido de silicio para diferentes formas de poros en recobro mejorado aplicando dinámica de fluidos computacional (CFD)." Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, p. 2019, 2019.

C. E. de Plásticos, "Envenenamiento de un catalizador," 2020. .

C. Espinosa and K. Torres, "Técnicas de recobro y recobro mejorado en yacimientos con crudos livianos , pesados y extra-pesados," J. Pet. Sci. Eng., p. 19, 2015.

C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, and D. Polpanich, "Preparation of Janus colloidal particles via Pickering emulsion: An overview," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 439, pp. 35–42, 2013.

C. Revathi and R. T. R. Kumar, "Electro Catalytic Properties of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  - MnO<sub>2</sub> and  $\gamma$  - MnOOH Nanoparticles: Role of Polymorphs on Enzyme Free H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Sensing," Electroanalysis, vol. 29, no. 5, pp. 1481–1489, 2017.

C. Tanarro and V. Gálvez, "Nanopartículas : ¿ un riesgo pequeño ?," Cent. Nac. Nuevas Tecnol. Madrid. INSHT, 2009.

C. Xie, W. Lv, and M. Wang, "Shear-thinning or shear-thickening fluid for better EOR? — A direct pore-scale study," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 161, no. December 2016, pp. 683–691, 2018.

C. Zhang et al., "Synthesis of MnO<sub>2</sub>/poly(n-butylacrylate-co-butyl methacrylate-co-methyl methacrylate) hybrid resins for efficient oils and organic solvents absorption," *J. Clean. Prod.*, vol. 148, pp. 398–406, 2017.

D. F. Mercado and R. G. Weiss, "Polydimethylsiloxane as a matrix for the stabilization and immobilization of zero-valent iron nanoparticles. Applications to dehalogenation of environmentally deleterious molecules," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 29, no. 7, pp. 1427–1439, 2018.

D. Green and P. Willhite, *Enhanced Oil Recovery* Willhite. .

D. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, and C. C. Sorrell, "The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO<sub>2</sub>," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 1, pp. 235–244, 2012.

D. Joya, "Determinación de parámetros cinéticos a partir de pruebas RTO para un proceso de combustión in situ." Universidad Industrial de Santander, pp. 1–50, 2012.

D. Kumar and V. A. Amirtham, "A review on preparation, characterization, properties and applications of nanofluids," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 21–40, 2016.

D. Luo et al., "Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: High performance at low concentration," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 28, pp. 7711–7716, 2016.

D. W. Johnson, B. P. Dobson, and K. S. Coleman, "A manufacturing perspective on graphene dispersions," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 367–382, 2015.

E. Barrios Serrano, "INNOVACIÓN EN EL DEPÓSITO ELECTROFORÉTICO DE TIO<sub>2</sub> UTILIZANDO DIFERENTES AGENTES ESTABILIZANTES," Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 2017.

E. Cavanzo, S. Muñoz, H. Bottía, and E. Niz, "Combustión in Situ Húmeda: Alternativa Para El Recobro Mejorado En Colombia," *Revista*, vol. 14, pp. 5–18, 2016.

E. M. Fredy Humberto, *Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos*. 2012.

E. Saeed, M. M. Piñeiro, C. Hermida-Merino, and M. J. Pastoriza-Gallego, "Determination of transport properties of glycol-based nanofluids derived from surface functionalized graphene," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2, 2019.

E. Unidos, "Estimulación de pozo de combustión in situ modicada," US3376929A, 1965.

E. Unidos, "Método para iniciar la combustión subterránea in situ," US4057107A, 1972.

E. Vilarrasa-García, J. A. Cecilia, M. Bastos-Neto, C. L. Cavalcante, D. C. S. Azevedo, and E. Rodriguez-Castellón, "CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption separation process using pore expanded mesoporous silicas functionalized by APTES grafting," *Adsorption*, vol. 21, no. 8, pp. 565–575, 2015.

F. A. Ramón, "Reología de suspensiones sólido-líquido." 2008.

F. j. Galindo-rosales and F. j. Rubio-hernndez, "Numerical Simulation in Steady Flow of Non-Newtonian Fluids in Pipes with Circular Cross-Section," Numer. Simulations - Examples Appl. Comput. Fluid Dyn., no. November 2010, pp. 2–22, 2010.

F. Sagala, A. Hethnawi, and N. N. Nassar, "Hydroxyl-functionalized silicate-based nanofluids for enhanced oil recovery," Fuel, vol. 269, no. February, 2020.

F. Sordello et al., "Tuning TiO<sub>2</sub> nanoparticle morphology in graphene-TiO<sub>2</sub> hybrids by graphene surface modification," Nanoscale, vol. 6, no. 12, pp. 6710–6719, 2014.

G. Cheng et al., "Catalytic combustion of dimethyl ether over  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures with different morphologies," Appl. Surf. Sci., vol. 409, pp. 223–231, 2017.

G. Cornelis, K. Hund-Rinke, T. Kuhlbusch, N. Van Den Brink, and C. Nickel, "Fate and Bioavailability of Engineered Nanoparticles in Soils: A Review," Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., vol. 44, no. 24, pp. 2720–2764, 2014.

G. Li, Songzhan; Wen, Jian; Mo, Xiaoming; long, Hao; Wang, Haoning; Wang, Jianbo; Fang, "Three-dimensional MnO<sub>2</sub> nanowire/ZnO nanorod arrays hybrid nanostructure for high-performance and flexible supercapacitor electrode," J. Power Sources, vol. 256, pp. 206–211, 2014.

G. Xie et al., "The evolution of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> from hollow cubes to hollow spheres and their electrochemical performance for supercapacitors," J. Mater. Sci., vol. 52, no. 18, pp. 10915–10926, 2017.

G. Zhang, F. Wang, J. Dai, and Z. Huang, "Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical and thermal properties of silicone rubber composites," Materials (Basel), vol. 9, no. 2, 2016.

H. Bottia-Ramirez, M. Aguilon-Macea, H. Lizcano-Rubio, C. L. Delgadillo-Aya, and C. Gadelle, "Numerical modeling on in-situ combustion process in the Chichimene field: Ignition stage," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 154, no. September 2016, pp. 462–468, 2017.

H. Chen, Y. Wang, and Y. K. Lv, "Catalytic oxidation of NO over MnO<sub>2</sub> with different crystal structures," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 59, pp. 54032–54040, 2016.

H. D. Koca, S. Doganay, A. Turgut, I. H. Tavman, R. Saidur, and I. M. Mahbubul, "Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. April 2016, pp. 1664–1674, 2018.

H. H. Kyaw, S. H. Al-Harhi, A. Sellai, and J. Dutta, "Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 2345–2353, 2015.

H. J. Cui, H. Z. Huang, M. L. Fu, B. L. Yuan, and W. Pearl, "Facile synthesis and catalytic properties of single crystalline  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 14, pp. 1339–1343, 2011.

H. Jang, W. Lee, and J. Lee, "Nanoparticle dispersion with surface-modified silica nanoparticles and its effect on the wettability alteration of carbonate rocks," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 554, no. June, pp. 261–271, 2018.

H. Kita, N. Henmi, K. Shimazu, H. Hattori, and K. Tanabe, "Measurement of acid-base properties on metal oxide surfaces in aqueous solution," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 77, no. 10, pp. 2451–2463, 1981.

H. Qu, S. W. Linder, and T. K. Mudalige, "Surface coating and matrix effect on the electrophoretic mobility of gold nanoparticles: a capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry study," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 409, no. 4, pp. 979–988, 2017.

H. Salazar Barrero, "Evaluacion de la formacion de emulsiones en procesos de combustion in-situ bajo condiciones de exceso de oxigeno." p. 145, 2016.

H. Wang, Q. Zhao, X. Wang, Y. Zhang, J. Gao, and Y. Fu, "Preparation and performance of b-MnO<sub>2</sub> nanorod@nanoflake (Ni, Co, Mn) oxides with hierarchicar mesoporous structure," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 42910–42916, 2014.

H. Wu et al., "Silica-based amphiphilic Janus nanofluid with improved interfacial properties for enhanced oil recovery," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 586, no. October 2019, p. 124162, 2020.

H. Zhang et al., "Efficient removal of Pb(II) ions using manganese oxides: The role of crystal structure," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 65, pp. 41228–41240, 2017.

I. A. Vacchi, J. Raya, A. Bianco, and C. Ménard-Moyon, "Controlled derivatization of hydroxyl groups of graphene oxide in mild conditions," *2D Mater.*, vol. 5, no. 3, 2018.

I. H. W. Parker, J. W. Marx, and C. Joseph, "Initiation of counter ow in situ combustion," US3035638A, 2019.

IUPAC, "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.

J. . Sherin, J. K. Thomas, and S. Manoj, "Facile Synthesis and Characterization of Pyrolusite,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, Nano Crystal with Magnetic Studies," *Int. J. Sci. Eng. Appl.*, vol. 4, no. 5, pp. 250–252, 2015.

J. Abu Tarboush and M. M. Husein, "Oxidation of asphaltenes adsorbed onto NiO nanoparticles," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 445–446, pp. 166–171, 2012.

J. C. García Quesada, "Reología de sistemas multifásicos," Universidad de Alicante. 2008.

J. D. Clogston and A. K. Patri, "Zeta potential measurement," in *Methods in molecular biology* (Clifton, N.J.), vol. 697, 2011, pp. 63–70.

J. Dangon Molano, S. Mora Uribe, S. Muñoz N., J. Padilla R, and H. Bottía Ramirez, "Efecto de la saturación de agua durante la ignición de un proceso de combustión in situ," *Rev. ION*, vol. 31, no. 2, pp. 83–97, 2019.

J. Fajardo and A. Yatte, "CRITERIOS DE SELECCIÓN PARA UN REACTOR A ESCALA DE LABORATORIO PARA EL ESTUDIO DE UN PROCESO DE COMBUSTIÓN IN SITU COMO MÉTODO DE RECOBRO DE CRUDOS PESADOS," 2013.

J. Fajardo, "Determinación del mecanismo de ignición en procesos de combustión in situ mediante análisis de variables termodinámicas en sistemas roca-fluido." Universidad Industrial de Santander, pp. 45–46, 2016.

J. G. Vargas and J. J. Guerra, "Modeling Segregated In-Situ Combustion Processes Displacement Model Applied to a Colombian field," *CT&F-Ciencia, Tecnol. y Futur.*, vol. 3, pp. 111–126, 2005.

J. G. Wang, Y. Yang, Z. H. Huang, and F. Kang, "A high-performance asymmetric supercapacitor based on carbon and carbon-MnO<sub>2</sub> nanofiber electrodes," *Carbon* N. Y., vol. 61, pp. 190–199, 2013.

J. J. Yu, S. Lu, J. W. Li, F. Q. Zhao, and B. Z. Zeng, "Characterization of gold nanoparticles electrochemically deposited on amine-functionalized mesoporous silica films and electrocatalytic oxidation of glucose," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 11, no. 9, pp. 1211–1219, 2007.

J. Kawai and I. Ohtani, "A facile hydrothermal recovery of nano sealed MnO<sub>2</sub> particle from waste batteries : An advanced material for electrochemical and environmental applications A facile hydrothermal recovery of nano sealed MnO<sub>2</sub> particle from waste batteries : An advanced mater," in *Materials Science and Engineering*, 2016.

J. P. Meyer, S. A. Adio, M. Sharifpur, and P. N. Nwosu, "The Viscosity of Nanofluids: A Review of the Theoretical, Empirical, and Numerical Models," *Heat Transf. Eng.*, vol. 37, no. 5, pp. 387–421, 2016.

J. P. Vallejo, G. Żyła, J. Fernández-Seara, and L. Lugo, "Influence of six carbon-based nanomaterials on the rheological properties of nanofluids," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2, pp. 1–19, 2019.

J. R. Rodriguez, "Experimental and analytical study to model temperature profiles and stoichiometry in oxygen-enriched in-situ combustion," 2004.

J. Ramos, P. Alonso, J. Padilla, R. David, P. Stanford, and L. Polanco, "Evaluación de desempeño de dos diseños de lechadas de cemento para sistemas de recuperación térmica en el Campo Chichimene ubicado en la cuenca de los Llanos Orientales." pp. 50–69, 2015.

J. V. Rojas, M. Toro-Gonzalez, M. C. Molina-Higgins, and C. E. Castano, "Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 205, no. December, pp. 28–35, 2016.

J. W. Long, R. M. Stroud, and D. R. Rolison, "Controlling the pore-solid architecture of mesoporous, high surface area manganese oxides with the birnessite structure," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 285, no. 1–3, pp. 288–294, 2001.

J.-L. Salager, "Recuperacion Mejorada Del Petroleo," *Cuad. FIRP*, p. 35, 2005.

K. Asmatulu, Ramazan; Waseem, *Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers*. 2019.

K. Guo, H. Li, and Z. Yu, "In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review," *Fuel*, vol. 185, pp. 886–902, 2016.

K. Hu and A. J. Bard, "Use of atomic force microscopy for the study of surface acid-base properties of carboxylic acid-terminated self-assembled monolayers," *Langmuir*, vol. 13, no. 19, pp. 5114–5119, 1997.

K. J. Takeuchi, S. Z. Yau, M. C. Menard, A. C. Marschilok, and E. S. Takeuchi, "Synthetic Control of Composition and Crystallite Size of Silver Hollandite, Ag<sub>x</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>: Impact on Electrochemistry," *Appl. Mater. Interfaces*, pp. 3–10, 2012.

K. Kumar, Karikkat, "Synthesis , Characterization of Nano MnO<sub>2</sub> and its Adsorption Characteristics Over an Azo Dye," *J. Mater. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 27–31, 2014.

K. Li, D. Wang, and S. Jiang, "Review on enhanced oil recovery by nanofluids," *IFP Energies Nouv.*, vol. 37, 2018.

K. Pate and P. Safier, "Chemical metrology methods for CMP quality," *Adv. Chem. Mech. Planarization*, pp. 1–325, 2016.

K. Sugiura, M. Ishihara, T. Shimauchi, and S. Harayama, "Physicochemical properties and biodegradability of crude oil," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 45–51, 1997.

Khan Academy, "Grupos funcionales Introducción," 2020. [Online]. Available: <https://es.khanacademy.org/science/ap-biology/chemistry-of-life/elements-of-life/a/functional-groups>.

L. Coustan, A. Le Comte, T. Brousse, and F. Favier, "MnO<sub>2</sub> as ink material for the fabrication of supercapacitor electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 152, pp. 520–529, 2015.

L. Delgadillo and S. Muñoz, "Estudio de la técnica Toe To Heel Steamflood, THSF: Una nueva opción para el recobro de crudo pesado," *Rev. Fuentes*, vol. 7, no. 1, pp. 49–58, 2009.

L. Franco and Universidad Industrial de Santander, "Metodología para el tratamiento de emulsiones presentes en un proceso de combustion in situ en yacimientos de crudos pesados," *Journal of Personality and Social Psychology*, vol. 1, no. 1. pp. 1188–1197, 2017.

L. Hong, S. Jiang, and S. Granick, "Simple method to produce janus colloidal particles in large quantity," *Langmuir*, vol. 22, no. 23, pp. 9495–9499, 2006.

L. J. Giraldo et al., "The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 159, no. September, pp. 841–852, 2017.

L. J. Giraldo, "Diseño y Evaluación de Nanomateriales tipo Janus para Aplicaciones en Procesos de Recobro Químico Mejorados (EOR)," Universidad Nacional De Colombia, 2019.

L. J. Giraldo, J. Gallego, J. P. Villegas, C. A. Franco, and F. B. Cortés, "Enhanced waterflooding with NiO/SiO<sub>2</sub> 0-D Janus nanoparticles at low concentration," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 174, pp. 40–48, 2019.

L. Jitkang, Y. S. Pin, C. H. Xin, and L. S. Chun, "Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 381, 2013.

L. web de Q. NIST, "Hexanoic acid," Hexanoic acid, 2020. .

L. Zuccaro, J. Krieg, A. Desideri, K. Kern, and K. Balasubramanian, "Tuning the isoelectric point of graphene by electrochemical functionalization," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–13, 2015.

M. A. A. Mohd Abdah, N. Abdul Rahman, and Y. Sulaiman, "Ternary functionalised carbon nanofibers/polypyrrole/manganese oxide as high specific energy electrode for supercapacitor," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 7, pp. 8433–8439, 2019.

M. A. Fernandez-Rodriguez, Y. Song, M. Á. Rodríguez-Valverde, S. Chen, M. A. Cabrerizo-Vilchez, and R. Hidalgo-Alvarez, "Comparison of the interfacial activity between homogeneous and Janus gold nanoparticles by pendant drop tensiometry," *Langmuir*, vol. 30, no. 7, pp. 1799–1804, 2014.

M. A. Neouze and U. Schubert, "Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands," *Monatshefte fur Chemie*, vol. 139, no. 3, pp. 183–195, 2008.

M. A. Stranick, "MnO<sub>2</sub> by XPS," *Surf. Sci. Spectra*, vol. 6, no. 1, pp. 31–38, 1999.

M. C. Ruiz Cañas, H. Bottia Ramirez, and S. F. Muñoz Navarro, "Cinética de procesos de combustión in situ: Una discusión de los modelos cinéticos," *EL reventón energético*, vol. 12, no. 1, pp. 5–16, 2014.

M. Colilla, I. Izquierdo-Barba, S. Sánchez-Salcedo, J. L. G. Fierro, J. L. Hueso, and

M. Vallet-Regí, "Synthesis and characterization of zwitterionic SBA-15 nanostructured materials," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 23, pp. 6459–6466, 2010.

M. E. Marques, A. A. P. Mansur, and H. S. Mansur, "Chemical functionalization of surfaces for building three-dimensional engineered biosensors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 275, pp. 347–360, 2013.

M. Gumustas, C. T. Sengel-Turk, A. Gumustas, S. A. Ozkan, and B. Uslu, *Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems*. Elsevier Inc., 2017.

M. Hijazi et al., "Synthesis and characterization of tin dioxide thick film modified by APTES in vapor and liquid phases," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 727–738, 2018.

M. Huang et al., "Self-assembly of mesoporous nanotubes assembled from interwoven ultrathin birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanosheets for asymmetric supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–8, 2014.

M. López and S. Rincón, "Herramienta computacional para el cálculo de parámetros cinéticos de las reacciones involucradas en el proceso de combustión in situ a partir del principio isoconversional," 2017.

M. Mousavi and E. Fini, "Silanization Mechanism of Silica Nanoparticles in Bitumen Using 3-Aminopropyl Triethoxysilane (APTES) and 3-Glycidyloxypropyl Trimethoxysilane (GPTMS)," ACS Sustain. Chem. Eng., vol. 8, no. 8, pp. 3231–3240, 2020.

M. O. Bustamante, "Reologia de suspensiones," p. 86, 1999.

M. Pierre, Valerie; Allen, Contrast Agents for MRI: Experimental Methods. 2004.

M. Rezaei, M. Schaffie, and M. Ranjbar, "Thermocatalytic in situ combustion: Influence of nanoparticles on crude oil pyrolysis and oxidation," Fuel, vol. 113, pp. 516–521, 2013.

M. Rezaei, M. Schaffie, and M. Ranjbar, "Thermocatalytic in situ combustion: Influence of nanoparticles on crude oil pyrolysis and oxidation," Fuel, vol. 113, pp. 516–521, 2013.

M. S. Selim et al., "Superhydrophobic coating of silicone/ $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorod composite for marine antifouling," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 570, no. February, pp. 518–530, 2019.

M. S. Selim, Z. Hao, Y. Jiang, M. Yi, and Y. Zhang, "Controlled-synthesis of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods through a  $\gamma$ -manganite precursor route," Mater. Chem. Phys., vol. 235, no. April, p. 121733, 2019.

M. Solutions, "Effect of the Asphaltene Oxidation Process on the Formation of Emulsions of Water in Oil ( W / O )," pp. 1–21, 2018.

N. A. Ogolo, O. A. Olafuyi, M. O. Onyekonwu, P. Technology, and D. Fund, "Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles," in SPE Journal, 2012, pp. 1–9.

N. A. Ospina, "Nanofluidos para mejoramiento in - Situ del crudo pesado," 2015.

N. Hosseinpour, A. A. Khodadadi, A. Bahramian, and Y. Mortazavi, "Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology," *Langmuir*, vol. 29, no. 46, pp. 14135–14146, 2013.

N. Hosseinpour, Y. Mortazavi, A. Bahramian, L. Khodatars, and A. A. Khodadadi, "Enhanced pyrolysis and oxidation of asphaltenes adsorbed onto transition metal oxides nanoparticles towards advanced in-situ combustion EOR processes by nanotechnology," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 477, pp. 159–171, 2014.

N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, "Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 384, no. 1–3, pp. 145–149, 2011.

N. N. Nassar, A. Hassan, G. Luna, and P. Pereira-Almao, "Kinetics of the catalytic thermo-oxidation of asphaltenes at isothermal conditions on different metal oxide nanoparticle surfaces," *Catal. Today*, vol. 207, pp. 127–132, 2013.

O. Functional and G. Polarity, "Polarity of Organic Compounds Functional Group Ranking by Boiling Points," 2014. [Online]. Available: [chemistry.elmhurst.edu/vchembook/213organicfcgp.html](http://chemistry.elmhurst.edu/vchembook/213organicfcgp.html).

P. B. Kowalczyk and J. Drzymala, "Contact angle of bubble with an immersed-in-water particle of different materials," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 7, pp. 4207–4211, 2011.

P. Esmailzadeh, N. Hosseinpour, A. Bahramian, Z. Fakhroueian, and S. Arya, "Effect of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on the interfacial behavior of surfactant solutions at air-

water and n-heptane-water interfaces,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 361, pp. 289–295, 2014.

P. G. De Gennes, “Soft matter,” *Science (80-. )*, vol. 256, no. 5056, pp. 495–497, 1992.

P. R. Ghutepatil, A. B. Salunkhe, V. M. Khot, and S. H. Pawar, “APTES (3-aminopropyltriethoxy silane) functionalized MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: a potential material for magnetic fluid hyperthermia,” *Chem. Pap.*, vol. 73, no. 9, pp. 2189–2197, 2019.

P. Trens and R. Denoyel, “Adsorption of (γ-aminopropyl)triethoxysilane and related molecules at the silica/heptane interface,” *Langmuir*, vol. 12, no. 11, pp. 2781–2784, 1996.

P. Voma, “Mesoporous manganese oxide for the degradation of organophosphates pesticides,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, pp. 2634–2642, 2016.

R. C. Doty, T. R. Tshikhudo, M. Brust, and D. G. Fernig, “Extremely stable water-soluble Ag nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 18, pp. 4630–4635, 2005.

R. C. Earlougher and J. R. Galloway, “Performance of the Fry In-Situ Combustion Project,” pp. 551–557, 1970.

R. Cristina and G. P. Escobar, “Catalizadores Basados en Óxidos Mixtos de Fe-Mn para la Combustión de n-hexano,” Universidad Nacional de Ingeniería, 2012.

R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira Almao, “Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges,” *Appl. Energy*, vol. 133, pp. 374–387, 2014.

R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira-almao, "Transport Behavior of Multimetallic Ultradispersed Nanoparticles in an Oil-Sands-Packed Bed Column at a High Temperature and Pressure," *Energy Fuels*, 2012.

R. Lutz, A. Aserin, L. Wicker, and N. Garti, "Structure and physical properties of pectins with block-wise distribution of carboxylic acid groups," *Food Hydrocoll.*, vol. 23, no. 3, pp. 786–794, 2009.

R. Mondragón, J. E. Juliá, A. Barba, and J. C. Jarque, "Preparación y caracterización de nanofluidos: Influencia de variables sobre su estabilidad, estado de aglomeración y propiedades físicas," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 53, no. 3, pp. 101–110, 2014.

R. S. of Chemistry, "<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.191.html>."

R. S. Voronov, D. V. Papavassiliou, and L. L. Lee, "Review of fluid slip over superhydrophobic surfaces and its dependence on the contact angle," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 8, pp. 2455–2477, 2008.

R. Sadri et al., "A bio-based, facile approach for the preparation of covalently functionalized carbon nanotubes aqueous suspensions and their potential as heat transfer fluids," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 504, pp. 115–123, 2017.

R. Sadri et al., "Study of environmentally friendly and facile functionalization of graphene nanoplatelet and its application in convective heat transfer," *Energy Convers. Manag.*, vol. 150, pp. 26–36, 2017.

S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.

S. Castruita, G & Perera-Mercado, & Iván, Héctor & Ortiz, Meléndez & Alfonso, Jesús & Silva, Mercado & Alfonso, Luis & García-Cerda, L & P García Rodríguez, “Síntesis de compositos polímero-sílice para preparación de membranas,” in 2 Simposium Ciencia y Tecnología de Materiales, 2014, no. November.

S. Chen, G. Øye, and J. Sjöblom, “Rheological properties of silica particle suspensions in mineral oil,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 6, pp. 791–798, 2005.

S. David, “Devices and methods for In-situ Combustion Ignition,” Bartlesville, 1989.

S. Drexler, J. Faria, M. P. Ruiz, J. H. Harwell, and D. E. Resasco, “Amphiphilic Nanohybrid Catalysts for Reactions at the Water / Oil 2 Interface in Subsurface Reservoirs,” 2012.

S. Drexler, J. Faria, M. P. Ruiz, J. H. Harwell, and D. E. Resasco, “Amphiphilic Nanohybrid Catalysts for Reactions at the Water / Oil Interface in Subsurface Reservoirs,” 2012.

S. Ghasemi, S. R. Hosseini, and O. Boore-talari, “Sonochemical assisted synthesis MnO<sub>2</sub>/RGO nanohybrid as effective electrode material for supercapacitor,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 40, no. August 2017, pp. 675–685, 2018.

S. Golshokooh, A. Ramazani S.A., and M. Hekmatzadeh, “Using Hybrid Silica Nanoparticles-Copolymer with Novel Micro-Model for Enhanced Oil Recovery,” *Sci. Iran.*, vol. 0, no. 0, pp. 0–0, 2017.

S. Hoeiland, T. Barth, A. M. Blokhus, and A. Skauge, “The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 30, no. 2, pp. 91–103, 2001.

S. HORIBA, "Isoelectric Point Measurement with the SZ-100 Autotitrator." .

S. Izadyar, M. Aghabozorgi, and M. Azadfallah, "Palmitic acid functionalization of cellulose fibers for enhancing hydrophobic property," *Cellulose*, vol. 27, no. 10, pp. 5871–5878, 2020.

S. J. Maguire-Boyle and A. R. Barron, "A new functionalization strategy for oil/water separation membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 382, no. 1–2, pp. 107–115, 2011.

S. Jana, S. Basu, S. Pande, S. K. Ghosh, and T. Pal, "Shape-selective synthesis, magnetic properties, and catalytic activity of single crystalline  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 44, pp. 16272–16277, 2007.

S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, R. Zong, and Y. Zhu, "Effect of Phase Structure of MnO<sub>2</sub> Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 5307–5315, 2008.

S. M. Farouq Ali and S. Thomas, "The promise and problems of enhanced oil recovery methods," *J. Can. Pet. Technol.*, vol. 35, no. 7, pp. 57–63, 1996.

S. RAHIMI, M. IRANNAJAD, and A. MEHDILO, "Effects of sodium carbonate and calcium chloride on calcite depression in cationic flotation of pyrolusite," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 27, no. 8, pp. 1831–1840, 2017.

S. Rehman, T. Tang, Z. Ali, X. Huang, and Y. Hou, "Integrated Design of MnO<sub>2</sub>@Carbon Hollow Nanoboxes to Synergistically Encapsulate Polysulfides for Empowering Lithium Sulfur Batteries," *Small*, vol. 13, no. 20, pp. 1–8, 2017.

S. Singh and R. Ahmed, "Vital Role of Nanopolymers in Drilling and Stimulations Fluid Applications," in SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Florence, Italy, 19–22 September 2010., 2010, no. September, pp. 19–22.

S. T. El-Wakeel, R. S. El-Tawil, H. A. M. Abuzeid, A. E. Abdel-Ghany, and A. M. Hashem, "Synthesis and structural properties of MnO<sub>2</sub> as adsorbent for the removal of lead (Pb<sup>2+</sup>) from aqueous solution," J. Taiwan Inst. Chem. Eng., vol. 72, pp. 95–103, 2017.

S. Zhang, X. Lu, J. Wu, W. Tong, Q. Lei, and W. Fang, "Interfacial tensions for system of n -heptane + Water with quaternary ammonium surfactants and additives of NaCl or C2-C4 alcohols," J. Chem. Eng. Data, vol. 59, no. 3, pp. 860–868, 2014. Schlumberger Limited, "Daño de la formación," Oilfield Glossary, 2020. [Online]. Available:[https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional\\_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.) [Accessed: 27-Sep-2020].

Schlumberger Limited, "Permeabilidad," Oilfield Glossary, 2020. [Online]. Available: [https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional\\_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.) [Accessed: 27-Sep-2020].

Schlumberger Limited, "Yacimiento," Oilfield Glossary, 2020. [Online]. Available: [https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional\\_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.](https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/u/unconventional_resource.aspx#:~:text=Término amplio para el petróleo,los requisitos para producción convencional.&text=El metano de capas de,se consideran recursos no convencionales.) [Accessed: 25-Sep-2020].

T. Crouzier and C. Picart, "Containing Polysaccharides," Society, pp. 433–442, 2009.

T. Farid, A. Islam, A. Masood, F. Iqbal, M. Y. Ra, and A. Razaq, "Fabrication and characterization of MnO<sub>2</sub> based composite sheets for development of flexible energy storage electrodes," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. March, pp. 11397–11401, 2018.

T. J. Zolper et al., "Energy efficient siloxane lubricants utilizing temporary shear-thinning," *Tribol. Lett.*, vol. 49, no. 3, pp. 525–538, 2013.

T. Parpaite, B. Otazaghine, A. S. Caro, A. Taguet, R. Sonnier, and J. M. Lopez-Cuesta, "Janus hybrid silica/polymer nanoparticles as effective compatibilizing agents for polystyrene/polyamide-6 melted blends," *Polymer (Guildf.)*, vol. 90, pp. 34–44, 2016.

T. Rakitskaya, A. Truba, G. Dzhyga, A. Nagaevs'ka, and V. Volkova, "Water Vapor Adsorption by Some Manganese Oxide Forms," *Colloids and Interfaces*, vol. 2, no. 4, p. 61, 2018.

T. Yin, Z. Yang, Z. Dong, M. Lin, and J. Zhang, "Physicochemical properties and potential applications of silica-based amphiphilic Janus nanosheets for enhanced oil recovery," *Fuel*, vol. 237, no. June 2018, pp. 344–351, 2019.

T. Zhang, D. A. Espinosa, K. Y. Yoon, A. R. Rahmani, and H. Yu, "Engineered Nanoparticles as Harsh-Condition Emulsion and Foam Stabilizers and as Novel Sensors," in *Offshore Technology Conference* held in Houston, Texas, USA, 2–5 May 2011., 2011.

U. U. Amanam, H. Zeng, and A. R. Kavscek, "Nanoparticle delivery to porous media via emulsions and thermally induced phase inversion," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 581, no. June, p. 123614, 2019.

U. Z. Anika Schrade, Katharina Landfestera, "Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase polymerization," *Chem Soc Rev*, vol. 42, pp. 6823–6839, 2013.

V. A. Huerta Quiñones, "Caracterización termodinámica de un reservorio a alta presión y temperatura: Caso estudio Lote 64," *Rev. Fuentes El Reventón Energético*, vol. 13, no. 1, pp. 5–20, 2015.

W. An, Yanqing; Chen, Miao; Xue, Qunji; Liu, "Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized silica," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 311, pp. 507–513, 2007.

W. H. Wu, P. Thomas, P. Hume, and J. Jin, "Effective conversion of amide to carboxylic acid on polymers of intrinsic microporosity (PIM-1) with nitrous acid," *Membranes (Basel)*, vol. 8, no. 2, pp. 1–13, 2018.

W. S. Sarsam, A. Amiri, M. N. M. Zubir, H. Yarmand, S. N. Kazi, and A. Badarudin, "Stability and thermophysical properties of water-based nanofluids containing triethanolamine-treated graphene nanoplatelets with different specific surface areas," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 500, pp. 17–31, 2016.

W. Wang et al., "Synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoparticles with different morphologies and application for improving the fire safety of epoxy," *Composites*, vol. 95, pp. 173–182, 2017.

W. Wang, C. Ruan, and B. Gu, "Development of gold-silica composite nanoparticle substrates for perchlorate detection by surface-enhanced Raman spectroscopy," *Anal. Chim. Acta*, vol. 567, no. 1 SPEC. ISS., pp. 121–126, 2006.

X. Bai et al., "Hierarchical multidimensional MnO<sub>2</sub> via hydrothermal synthesis for high performance supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 281, pp. 525–533, 2018.

X. C. Luu and A. Striolo, "Ellipsoidal janus nanoparticles assembled at spherical oil/water interfaces," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 47, pp. 13737–13743, 2014.

X. M. Liu, S. Y. Fu, and C. J. Huang, "Synthesis, characterization and magnetic properties of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> nanorods," *Powder Technol.*, vol. 154, no. 2–3, pp. 120–124, 2005.

X. Wang and L. Yadong, "Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 9, no. 1, pp. 300–306, 2003.

X. Yang, Y. Makita, Z. H. Liu, K. Sakane, and K. Ooi, "Structural characterization of self-assembled MnO<sub>2</sub> nanosheets from birnessite manganese oxide single crystals," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 26, pp. 5581–5588, 2004.

Y. H. Shokrlu and T. Babadagli, "Transportation and Interaction of Nano and Micro Size Metal Particles Injected to Improve Thermal Recovery of Heavy-Oil," 2011.

Y. Hamed Shokrlu, Y. Maham, X. Tan, T. Babadagli, and M. Gray, "Enhancement of the efficiency of in situ combustion technique for heavy-oil recovery by application of nickel ions," *Fuel*, vol. 105, pp. 397–407, 2013.

Y. Jiang, T. I. Löblich, C. Huang, Z. Sun, A. H. E. Müller, and T. P. Russell, "Interfacial Assembly and Jamming Behavior of Polymeric Janus Particles at Liquid Interfaces," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 38, pp. 33327–33332, 2017.

Y. Lan et al., "Janus Particles with Varying Configurations for Emulsion Stabilization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 46, pp. 20961–20968, 2019.

Y. Li, C. Dai, H. Zhou, X. Wang, W. Lv, and M. Zhao, "Investigation of Spontaneous Imbibition by Using a Surfactant-Free Active Silica Water-Based Nanofluid for Enhanced Oil Recovery," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 1, pp. 287–293, 2018.

Y. Liu et al., *Mesoporous Carbon-Based Composites for Adsorption of Heavy Metals*. Elsevier Inc., 2019.

Y. Tanaka and M. Kawaguchi, "Stability and rheological properties of hydrophobic fumed silica suspensions in mineral oil," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 9, pp. 1274–1279, 2018.

Y. Tang, S. Zheng, Y. Xu, X. Xiao, H. Xue, and H. Pang, "Advanced batteries based on manganese dioxide and its composites," *Energy Storage Mater.*, vol. 12, no. November 2017, pp. 284–309, 2018.

Y. W. Liu, S. Pennathur, and C. D. Meinhart, "Electrophoretic mobility of a spherical nanoparticle in a nanochannel," *Phys. Fluids*, vol. 26, no. 11, pp. 1–12, 2014.

Y. Wang, Y. Lv, and H. Chen, "Catalytic oxidation of NO over MnO<sub>2</sub> with different crystal structures," *RSC Adv.*, 2016.

Y. Yang and W. F. Pu, "Low interfacial tension emulsion flooding under harsh reservoir conditions: the effect of phase inversion behavior on enhanced oil recovery," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 7, pp. 1065–1074, 2020.

Y. Yu, B. N. Murthy, J. G. Shapter, K. T. Constantopoulos, N. H. Voelcker, and A. V. Ellis, "Benzene carboxylic acid derivatized graphene oxide nanosheets on natural zeolites as effective adsorbents for cationic dye removal," *J. Hazard. Mater.*, vol. 260, pp. 330–338, 2013.

Z. Wu et al., "Janus nanoarchitectures: From structural design to catalytic applications," *Nano Today*, 2018.

Z. Xiao, H. Cao, X. Jiang, and X. Z. Kong, "Pickering Emulsion Formation of Paraffin Wax in an Ethanol-Water Mixture Stabilized by Primary Polymer Particles and Wax Microspheres Thereof," *Langmuir*, vol. 34, no. 6, pp. 2282–2289, 2018.

## ANEXOS

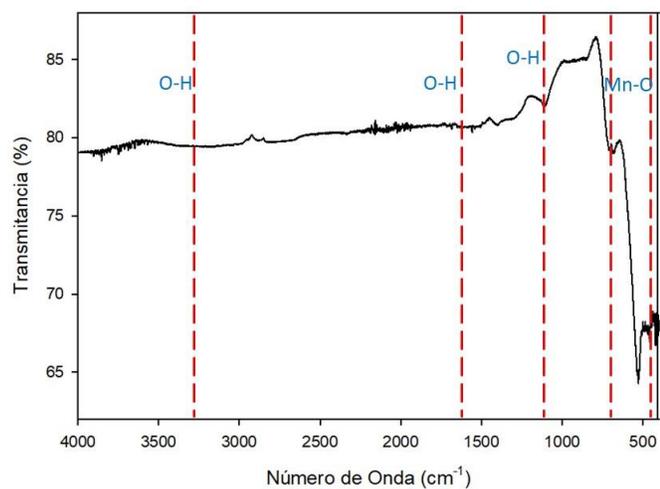
### ANEXO A. Tamaño de cristalito de MnO<sub>2</sub>

Tabla 11. *Tamaño de cristalito de MnO<sub>2</sub>.*

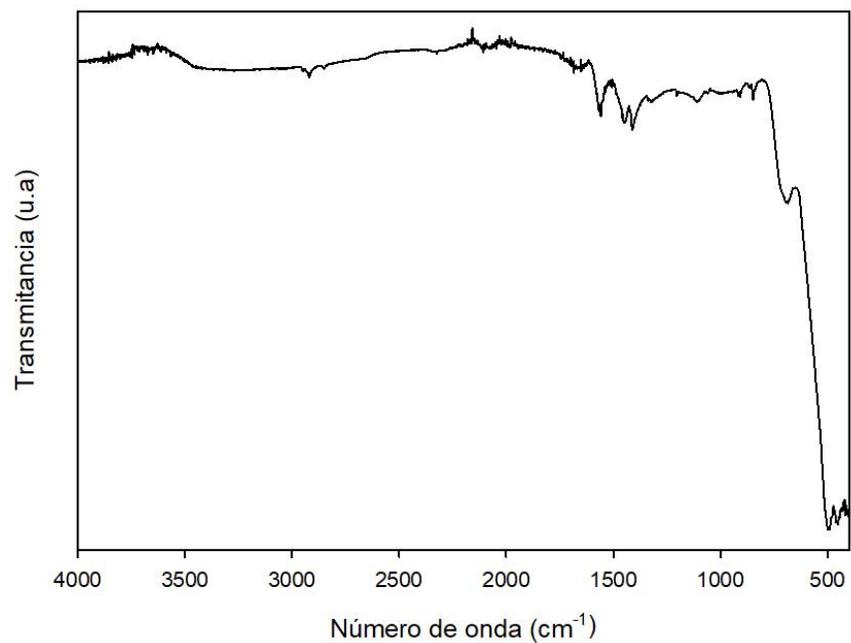
Posición del pico (2 $\theta$ )	Tamaño de cristalito (Ecuación Scherrer)
28.7	18.5 nm
37.3	30.7 nm
41	16.7 nm
42.8	19.3 nm
46.1	17.0 nm
56.7	16.5 nm
59.4	19.5 nm
64.8	27.8 nm
67.3	18.8 nm

### ANEXO B. Espectros de FTIR-ATR.

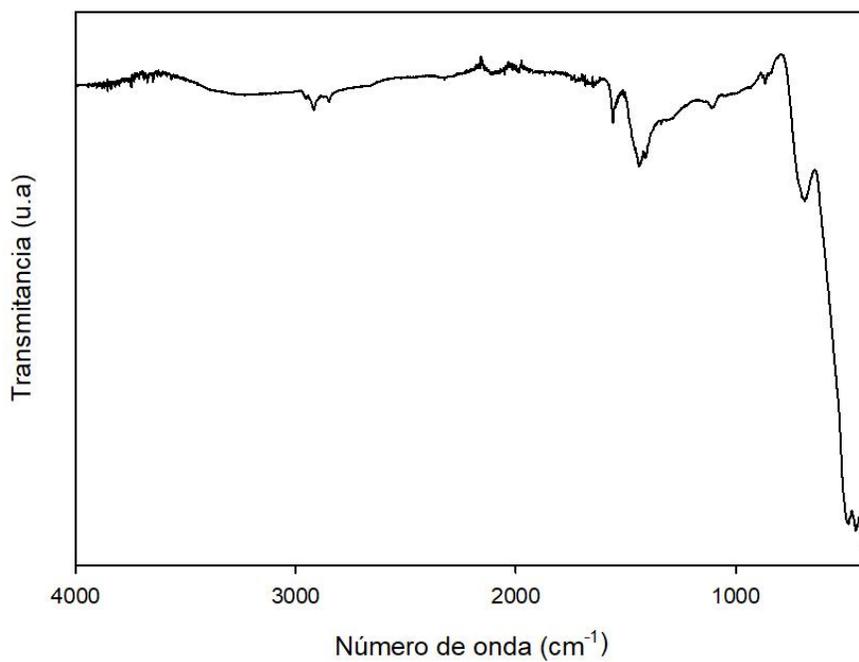
Figura 56. *Espectro completo FTIR-ATR de MnO<sub>2</sub>.*



**Figura 57.** Espectro completo FTIR-ATR de MnO<sub>2</sub>@AA.

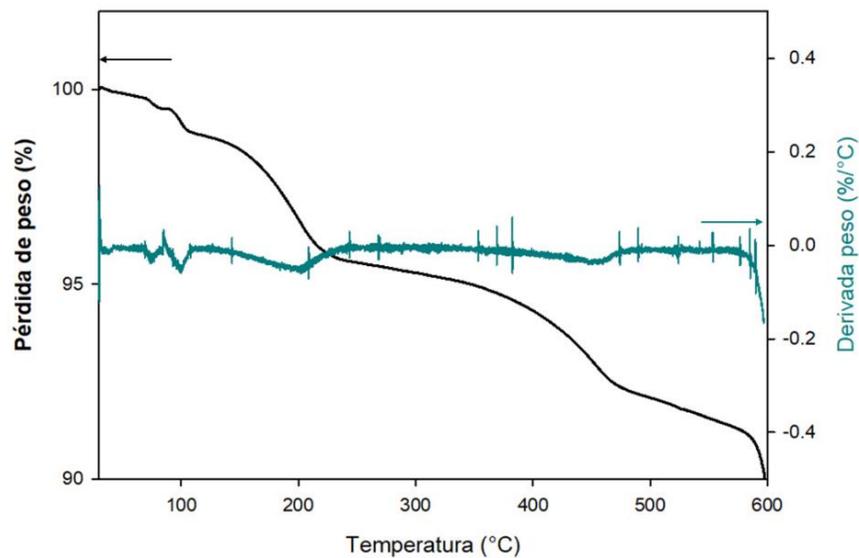


**Figura 58.** Espectro completo FTIR-ATR de MnO<sub>2</sub>@AH.

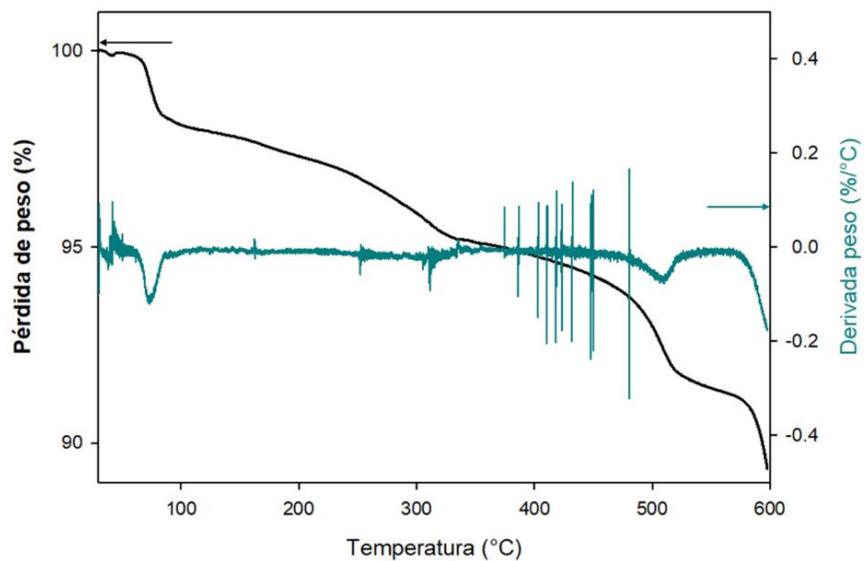


## ANEXO C. Termogramas de TGA.

**Figura 59.** Termograma de  $MnO_2$  funcionalizado con ácido hexanoico a través del método de emulsión Pickering con su derivada.

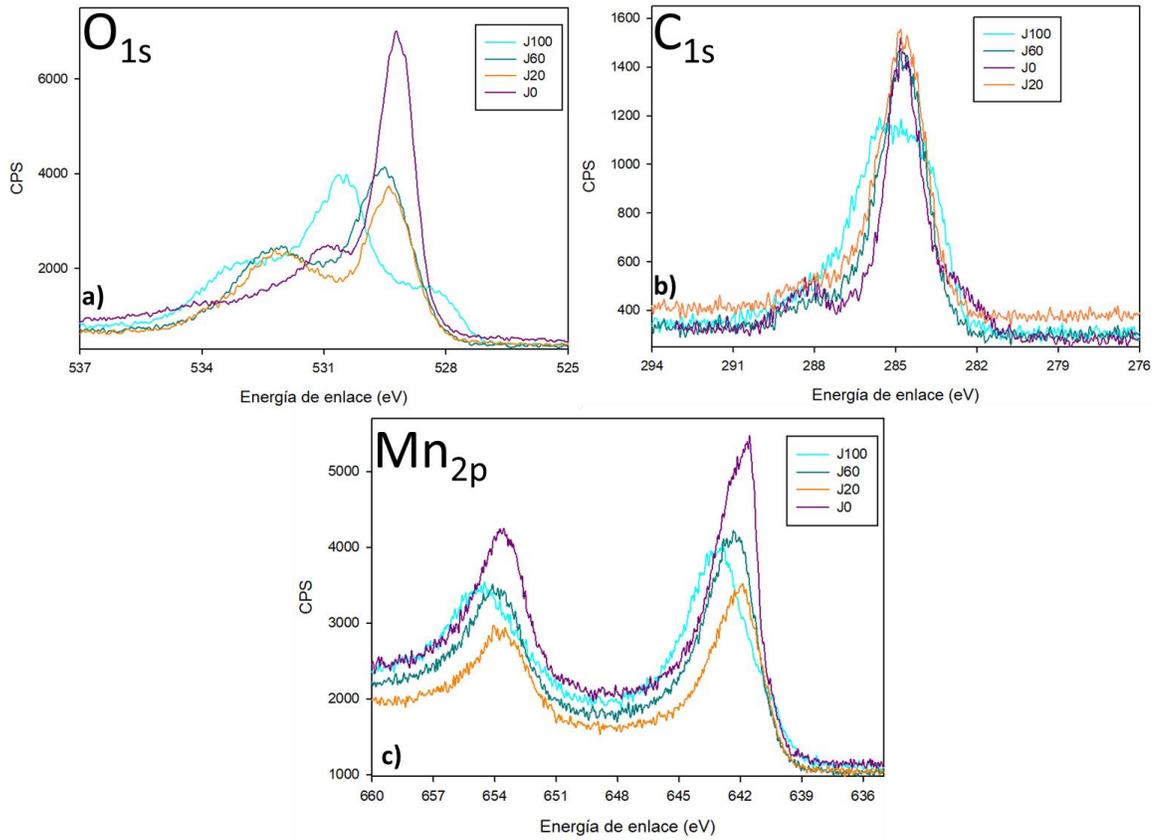


**Figura 60.** Termograma de  $MnO_2$  funcionalizado con ácido adípico a través del método de emulsión Pickering con su derivada



## ANEXO D. Espectros de alta resolución de XPS.

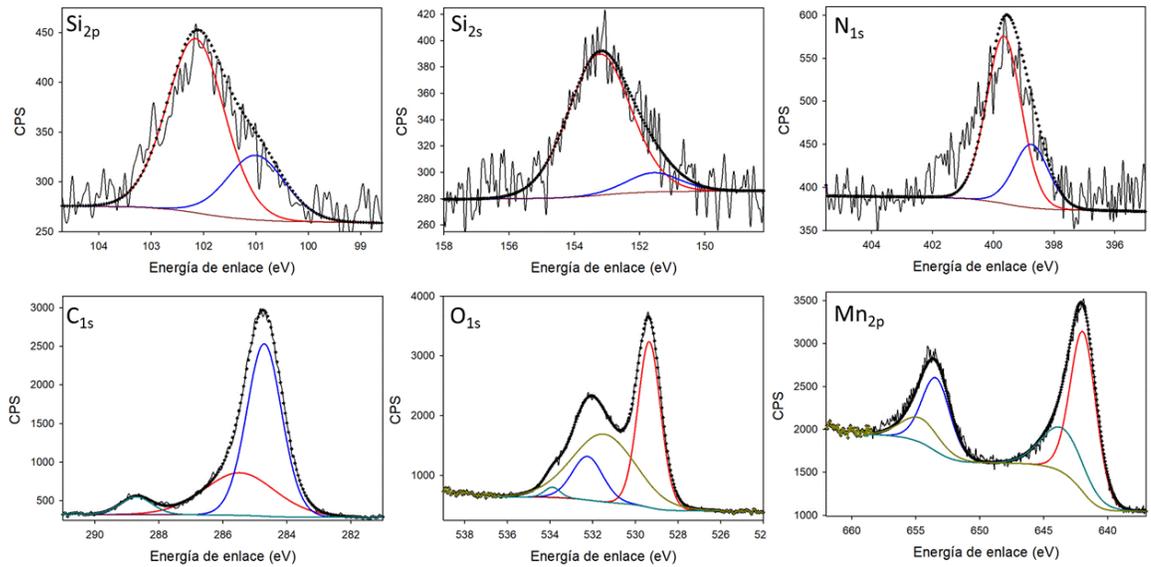
Figura 61. Espectro XPS de Alta Resolución para los picos a)  $O_{1s}$  b)  $C_{1s}$  c)  $Mn_{2p}$



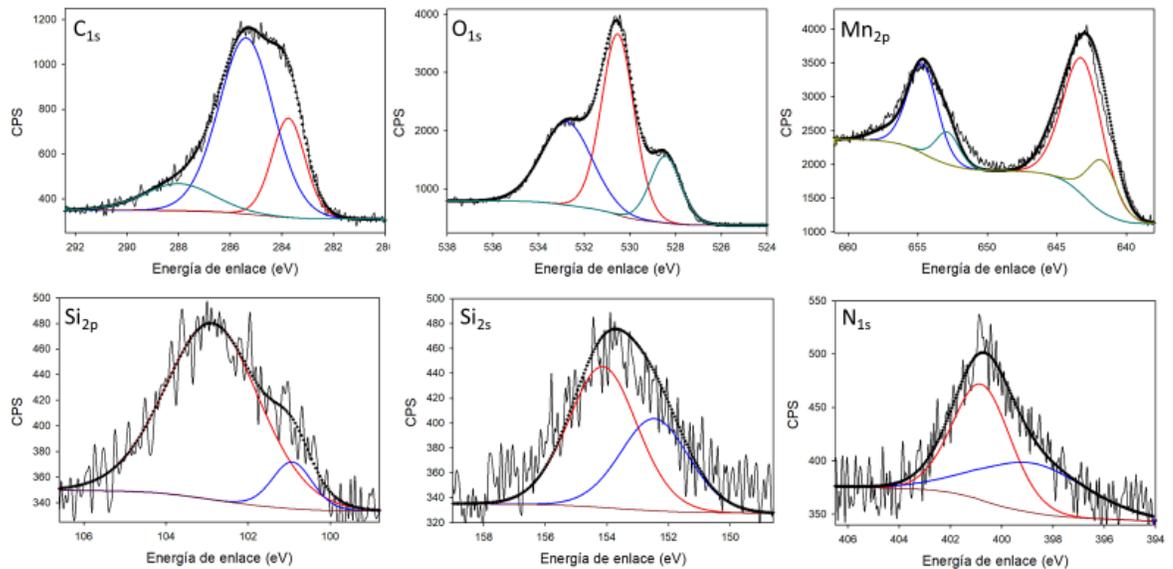
**Tabla 12.** Cuantificación de los espectros generales y alta resolución de los elementos encontrados por XPS para los nanomateriales funcionalizados directamente con APTES.

J100				J100			
ESPECTRO GENERAL	Nombre	Posición (eV)	%Molar	ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN	Nombre	Posición (eV)	%Molar
	C 1s	284.8	33.48		C 1s	284.8	32.31
	O 1s	530.8	39.92		O 1s	534.85	40.55
	N 1s	400.8	2.84		N 1s	405.25	3.16
	Mn 2p	643.8	11.91		Mn 2p	647.25	11.55
	Si 2p	102.8	6.12		Si 2p	107.4	5.59
	Si 2s	153.8	5.72		Si 2s	158.3	6.83
J60				J60			
ESPECTRO GENERAL	Nombre	Posición (eV)	%Molar	ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN	Nombre	Posición (eV)	%Molar
	C 1s	284.8	30.94		C 1s	284.8	31.44
	O 1s	529.8	43.54		O 1s	529.5	43.09
	N 1s	399.8	2.72		N 1s	400.1	2.93
	Mn 2p	642.8	12.69		Mn 2p	642.35	12.12
	Si 2p	101.8	4.25		Si 2p	102.05	4.76
	Si 2s	153.8	5.86		Si 2s	152.95	5.66
J20				J20			
ESPECTRO GENERAL	Nombre	Posición (eV)	%Molar	ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN	Nombre	Posición (eV)	%Molar
	C 1s	284.8	48.74		C 1s	284.8	46.15
	O 1s	529.8	33.72		O 1s	529.4	35.47
	N 1s	399.8	2.47		N 1s	399.65	2.75
	Mn 2p	641.8	7.81		Mn 2p	641.9	8.22
	Si 2p	101.8	4.85		Si 2p	102.15	4.09
	Si 2s	152.8	2.41		Si 2s	153.05	3.32
J0				J0			
ESPECTRO GENERAL	Nombre	Posición (eV)	%Molar	ESPECTRO DE ALTA RESOLUCIÓN	Nombre	Posición (eV)	%Molar
	C 1s	284.8	32.47		C 1s	284.8	29.25
	O 1s	529.8	49.46		O 1s	529.2	52.65
	Mn 2p	642.8	18.07		Mn 2p	641.55	18.11

**Figura 62.** Espectros en alta resolución de los picos  $Si_{2p}$ ,  $O_{1s}$ ,  $Mn_{2p}$ ,  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  y  $Mn_{2p}$  para el nanomaterial J20



**Figura 63.** Espectros en alta resolución de los picos  $Si_{2p}$ ,  $O_{1s}$ ,  $Mn_{2p}$ ,  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$  y  $Mn_{2p}$  para el nanomaterial J100



## ANEXO E. Observación de nanofluidos a través del tiempo

Los nanofluidos se observaron hasta por 23 días y un resumen de las fotografías se muestra en la **Figura 64**. Con las imágenes se observa que todos los nanomateriales precipitaron y fueron estables hasta el segundo día.

*Figura 64. Fotografía de emulsiones heptano/agua al 0.01%p de nanomateriales e igual relación de fases a través del tiempo*

