



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS:

PREPARACIÓN DE ORGANOGELADORES MONOAMIDA PARA LA REMOCIÓN
DE COMBUSTIBLES EN MEZCLAS BIFÁSICAS

Que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta
Ing. Jorge Jesús Montes Patiño
G13070925

Director de tesis
Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala

Co-director de tesis
Dr. Samuel Zapién Castillo

Cd. Madero, Tamaulipas

Diciembre 2021



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Cd. Madero, Tam. 24 de noviembre de 2021

OFICIO No. : U.141/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. JORGE JESÚS MONTES PATIÑO
No. DE CONTROL G13070925
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"PREPARACIÓN DE ORGANOGELADORES MONOAMIDA PARA LA REMOCIÓN DE COMBUSTIBLES EN MEZCLAS BIFÁSICAS"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SECRETARIO:	DR. SAMUEL ZAPIÉN CASTILLO
VOCAL:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
SUPLENTE:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
CO-DIRECTOR:	DR. SAMUEL ZAPIÉN CASTILLO

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien".

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'jar'



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos,
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110
e-mail: depi_cdadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por permitirme una vez más ser parte de su alumnado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada con número 746245 y al proyecto Proyectos de Desarrollo Tecnológico e Innovación para Estudiantes 2020 del Tecnológico Nacional de México con número 9573.20-P que me permitió realizar los estudios del presente trabajo.

Un agradecimiento especial de todo corazón a la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala por haberme aceptado como su estudiante a trabajar en su línea de investigación, gracias por la confianza depositada, dirección, paciencia, apoyo y entrega en la realización de este proyecto y por enseñarme el mundo de la técnica de RMN. A mi co-asesor el Dr. Samuel Zapién Castillo por enseñarme la metodología para la realización de los compuestos y consejos sobre aspectos que surgían durante la realización del proyecto.

Un agradecimiento a la Dra. Beatriz Adriana Salazar Cruz por la creación de las plantillas para los análisis reológicos y por haberme impartido sus conocimientos sobre Reología. Otro agradecimiento especial de todo corazón a la Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre por todo el apoyo en la realización de las pruebas en el reómetro y DRX. Al Dr. Benjamín Portales Martínez del IMP México que nos apoyó en efectuar los análisis de DRX a las moléculas en estado sólido, así como de sus respectivos xerogeles.

Al Dr. José Aarón Melo Banda por haber aceptado ser parte de mi comité, por sus observaciones y sugerencias durante el avance del proyecto y la revisión del manuscrito.

Al Dr. Ricardo García Alamilla y al M.C. Hugo Alberto Velasco Ocejo por el apoyo en las caracterizaciones de los materiales realizados mediante IR.

A los investigadores de ITCM por sus conocimientos transmitidos: M.P. María Yolanda Chávez Cinco, Dra. Rebeca Silva Rodrigo, Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda, Dr. Hugo Eduardo De Alva Salazar, Dr. José Luis Rivera Armenta, además que fue mi tutor durante este periodo y por los consejos sobre FTIR en los compuestos.

A mi madre y a mi abuela Rosa Patiño San Martín y Némora Armenta San Martín por el gran apoyo todos estos años que siempre me han brindado para cumplir mis metas y por creer en mí en todo momento.

A mis amigos y compañeros del Tec por su amistad y con quienes compartí momentos alegres: Robert Josep Villanueva Silva , Andrea Miroslava Córdova Hilton, Ivonne Elisa del Ángel Moxica, M.C. Francisco Javier Escobar Medina , Nadia Edith Ramírez Segura y M.C. David Froylan Guerrero García.

A mis amigos del Tecnológico del Departamento de Ingeniería Química: Patricia Chuey Rubio, Diana Abigail Hernández Blanco, Ernesto Sibaja Torres (+), a los maestros Francisco Rafael Arteaga Fang, María Elena González e Ivin Lilian Mendoza Valencia.

Un agradecimiento especial a las personas que conocí en residencias y conservo amistad a la Dra. Gabriela Barbosa Moreno, Dra. Diana Lucía Campa Guevara y la Dra. Jessica Ismalé Navarro.

A los compañeros de laboratorio por sus conocimientos y cuidados de mí: M.C. Jaime Sosa Sevilla y, M.C. Mayra Elizabeth Juárez Méndez.

Resumen

Dadas las condiciones de contaminación medioambientales actuales, especialmente en el tema de la contaminación de los cuerpos de agua, los derrames de hidrocarburos han sido un gran foco de atención debido al gran daño que provoca tanto en el aspecto económico como el gran daño al ecosistema, por eso existe la necesidad de proponer y desarrollar nuevos materiales que sean capaces de recuperar la mayor parte del contenido derramado y deje el agua lo más limpia posible.

Por tal motivo, en el presente trabajo se desarrollaron organogeladores monoamida derivados del para-hidroxibenzoato (PHB) en el cual se incluyó un grupo éster con cadenas alquílicas de diferente longitud ($n=2, 5, 6, 8$). La primera etapa de la investigación consistió en sintetizar las moléculas mediante un método de síntesis orgánica relativamente simple (síntesis de eterificación de Williamson), determinación de los puntos de fusión, las pruebas de gelificación e identificación de las interacciones moleculares presentes en los geles. En la segunda etapa del proyecto se realizó la gelificación en sistemas bifásicos agua-combustible, el análisis reológico, así como su evaluación en la remoción de un sistema diésel en agua.

En la primera etapa, las moléculas se sintetizaron y caracterizaron por diferentes técnicas, observando los principales grupos funcionales en cada una de ellas mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia magnética Nuclear de Carbono e Hidrógeno (RMN- H^1 y ^{13}C). Su habilidad de gelificación fue investigada en una variedad de solventes desde polares, no polares y combustibles tales como gasolina y diésel encontrándose la formación de organogeles en hexano, ciclohexano, decalina y acetonitrilo. Solamente para los geles en hexano, ciclohexano y acetonitrilo se determinó su concentración crítica de gelificación. Para investigar las fuerzas intermoleculares que están involucradas en el proceso de autoensamblaje para la formación de los geles se construyeron los diagramas de fase, se determinó el valor de las entalpías de transición sol-gel que brindó una idea que era la suma de varias fuerzas. Las interacciones entre los anillos aromáticos fueron detectadas por medio de la técnica espectroscópica Ultravioleta-Visible (UV-Vis). Las interacciones originadas por el puente de hidrógeno y de las cadenas alquílicas por medio de FTIR y Difracción de Rayos X (DRX).

La segunda etapa consistió la evaluación de las pruebas de remoción de mezclas bifásicas combustible-agua de las cuatro moléculas, resultando solamente tres, las que contenían largas cadenas alquílicas en el grupo éster, las que separaron exitosamente el combustible. Enseguida se procedió a realizar el análisis reológico para comprobar la naturaleza del gel y su resistencia mecánica a temperatura ambiente y a 35 °C. Finalmente, en la prueba de remoción de un sistema bifásico diésel-agua se logró remover un 84% del diésel sin necesidad de aplicar agitación mecánica ni calentamiento y enfriamiento a la solución.

Abstract

Due to the current environmental pollution conditions, especially those related to pollution of bodies of water, oil spills have not ceased to be a major focus of attention because of the great economic and environmental damage they cause; therefore, there is a need to propose and develop new materials that are able to recover almost all the spilled content and leave the water almost clean. For this reason, in the present work, monoamide organogelators derived from para-hydroxy benzoate (PHB) in which the ester group was included with alkyl chains of different length ($n=2, 5, 6, 8$) were developed. The first stage of the investigation consisted of synthesizing the molecules using a relatively simple organic synthesis method (Williamson ether synthesis) determination of melting points, gelling tests and identification of molecular interactions present in the gels. In the second stage of the project was carried out the gelling of two-phase water-fuel systems, rheological analysis, as well as its evaluation in the removal of diesel in water system.

In the first stage, molecules were synthesized and characterized by different techniques, observing the main functional groups in each of them by Fourier-Transformed Infrared spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance Carbon-13 and Proton (NMR- H^1 and ^{13}C). Their gelling ability was investigated in a variety of different solvents from polar, non-polar and fuels such as gasoline and diesel, and the formation of organogels in hexane, cyclohexane, decalin and acetonitrile was found. Only for gels in hexane, cyclohexane and acetonitrile their critical gelation concentrations were determined. To investigate the molecular forces that are involved in the process of self-assembly for the formation of gels, phase diagrams were constructed the value of the enthalpies of sol-gel transition that gave us an idea that the process resulted from the combination of several forces. The interactions between the aromatic rings were detected by UV-Vis spectroscopy. The interactions originated by the hydrogen bonding and the alkyl chains were studied through FTIR and X-Ray Diffraction (XRD).

The second stage consisted in the evaluation of the tests of removal of fuel-water biphasic mixtures of the four molecules resulting that only those that contained long alkyl chains in the ester group which successfully separated the fuel. The rheological analysis was carried out to check the nature of the gel and its mechanical resistance at room temperature and at 35 °C. Finally, in the test for the removal of a diesel-water biphasic system, 84% of the fuel was removed without applying mechanical agitation or heating and cooling the solution.

Índice de Contenido

	Página
Resumen	iii
Abstract	v
Introducción	1
Objetivos	4
Objetivo General	4
Objetivos Específicos	4
Capítulo 1 Marco Teórico	5
1.1 Antecedentes	6
1.2 Petróleo: Generalidades	14
1.2.1 Características fisicoquímicas de los hidrocarburos	14
1.3 Derrames de petróleo en el mar	15
1.4 Métodos para limpiar el mar después del derrame de petróleo	18
1.4.1 Solidificadores	18
1.4.1.1 Sorbentes	19
1.4.1.2 Geladores	20
1.4.1.3 Agentes de reticulantes y agentes reticulantes con polímeros sorbentes	22
1.5 Clasificación de los geles	22
1.5.1 Propiedades de los organogeladores	23
1.6 Fuerzas Moleculares presentes en la formación de los geles	24
1.6.1 Interacciones Electrostáticas	24
1.6.2 Interacciones de Van der Waals	25
1.6.3 Interacciones π - π	26
1.6.4 Puentes de Hidrógeno	28

Capítulo 2 Metodología	31
2.1 Metodología	31
2.1.1 Síntesis de la N-hexil ,11-bromoundecamida	33
2.1.2 Síntesis de los organogeladores tipo monoamida	35
2.2 Pruebas de gelificación	37
2.3 Pruebas de gelificación selectiva	39
2.4 Recuperación de combustibles	39
2.5 Técnicas de caracterización	40
2.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	40
2.5.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	40
2.5.3 Temperatura de fusión	41
2.5.4 Diagramas de Fase	42
2.5.5 Espectroscopia ultravioleta y visible (UV/vis)	43
2.5.6 Difracción de Rayos X (DRX)	43
2.5.7 Análisis Reológico	44
Capítulo 3 Discusión de Resultados	45
3.1 Síntesis de los compuestos	46
3.2 Espectroscopia por Transformada de Fourier	48
3.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	50
3.2.1 Espectroscopía RMN de ¹ H	50
3.2.2 Espectroscopía RMN de ¹³ C	56
3.4 Temperatura de fusión	66
3.5 Pruebas de gelificación	69
3.6 Diagramas de fase	77
3.7 Identificación de interacciones no covalentes	84

3.7.1	Detección de interacciones π - π mediante espectroscopía UV-Vis	84
3.7.2	Detección de las interacciones de los puentes de hidrogeno mediante FTIR	88
3.7.3	Detección de las interacciones de Van der Waals mediante DRX	91
3.8	Gelificación Selectiva	94
3.9	Análisis Reológico	96
3.10	Remoción de combustibles en agua	107
Capítulo 4 Conclusiones y Recomendaciones		112
	Conclusiones y Recomendaciones	113
	Referencias	116

Índice de Figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Organogelador derivado del aminoácido alanina	6
1.2	Organogeladores tipo éster-bisamida derivados del ácido dihidroxibenzoico.	7
1.3	Organogelador con diferentes sustituyentes de aminoácidos y cadenas alquílicas	8
1.4	Organogeladores de base de β -glucósidos y N-acetil glucosamina	9
1.5	Estructura del organogelador de base de sorbitol	9
1.6	Estructura del organogelador derivado de la benzohidracina	10
1.7	Organogeladores con sustituyentes de aromáticos	11
1.8	Estructura de los organogeladores propuestos por Majumder	12
1.9	Estructuras de los organogeladores de Das	13
1.10	Solidificadores y sus subclases destinadas a la aplicación en derrames de hidrocarburos	19
1.11	Clasificación de los geles	22
1.12	Interacciones π - π	26

Figura	Descripción	Página
1.13	Reglas de Sanders y Hunter de las interacciones entre los átomos- π idealizados (reglas 1-3): a) en la interacción cara-cara la repulsión domina; b) atracción π - σ domina en interacción en T; c) así como un desplazamiento en la geometría de apilamiento π	28
1.14	Arreglos comunes de los tipos de puente de hidrógeno	29
1.15	Enlace débil de hidrógeno, interacciones faciales π	30
2.1	Aspecto final de la amida después del proceso de purificación	33
2.2	Esquema de reacción de N-hexil,11-bromoundecamida	34
2.3	Esquema de la síntesis de los organogeladores <i>monoamida</i> , donde R = C ₂ H ₅ , C ₅ H ₁₁ , C ₆ H ₁₃ , C ₈ H ₁₇	35
2.4	Proceso de obtención de las monoamidas: (a) Síntesis en medio inerte, (b) acidificación de la mezcla, (c) filtración y (d) (opcional) cristalización, de acuerdo con la metodología citada	36
3.1	Productos sintetizados (a) OAM2, (b) OAM5, (c) OAM6, (d) OAM8	47
3.2	Espectros FTIR de (a) OAM2, (b) OAM5, (c) OAM6, (d) OAM8	48
3.3	Espectro ¹ H RMN del compuesto BA	51
3.4	Espectro ¹ H RMN del compuesto OAM2	52
3.5	Espectro ¹ H RMN del compuesto OAM5	53
3.6	Espectro ¹ H RMN del compuesto OAM6	54
3.7	Espectro ¹ H RMN del compuesto OAM8	55

Figura	Descripción	Página
3.8	Espectro ^{13}C RMN del compuesto BA 11,6	57
3.9	Espectro ^{13}C RMN del compuesto OAM2	59
3.10	Espectro ^{13}C RMN del compuesto OAM5	61
3.11	Espectro ^{13}C RMN del compuesto OAM6	63
3.12	Espectro ^{13}C RMN del compuesto OAM8	65
3.13	Intervalo de temperatura de fusión de los compuestos sintetizados	66
3.14	Puntos de fusión de nitrilos y alquinos	67
3.15	Puntos de fusión de las monoamidas	68
3.16	Prueba del vial invertido con los solventes seleccionados de OAM6	69
3.17	Asociación dipolar entre nitrilos y resonancia en las amidas	74
3.18	Disminución de la concentración de gelador en ciclohexano de OAM8	76
3.19	Diagramas de fase de (a) OAM2, (b) OAM5, (c) OAM6, (d) OAM8, en los solventes que gelificaron: n-hexano (●— C_6H_{14}), ciclohexano (■— C_6H_{12}) y acetonitrilo (▲— CH_3CN)	77
3.20	Gráfica de la relación de Van't Hoff de (a) OAM2, (b) OAM5, (c) OAM6, (d) OAM8, en los solventes que gelificaron: n-hexano (●— C_6H_{14}), ciclohexano (■— C_6H_{12}) y acetonitrilo (▲— CH_3CN)	78
3.21	Diagrama de fase de OAM6 en hexano desde 1-10% w/v	82

Figura	Descripción	Página
3.22	Espectros UV-visible de soluciones en C ₂ H ₅ OH, ciclohexano (CHEX), n-hexano (C ₆ H ₁₄) y acetonitrilo (CH ₃ CN) de (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8. Como referencia, se indica el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ de las soluciones	85
3.23	Espectros FTIR de las moléculas y sus respectivos xerogeles en ciclohexano y acetonitrilo de (a) OAM5, (b) OAM6, (c) OAM8	88
3.24	Espectros DRX de OAM8 y sus respectivos xerogeles (a) polvo, (b) heptano, (c) ciclohexano	91
3.25	Espectros DRX de OAM6 y sus respectivos xerogeles (a) polvo, (b) heptano, (c) ciclohexano	92
3.26	Organogeladores de fase selectiva (a) OAM2, (b) OAM5, (c) OAM6, (d) OAM8	94
3.27	Apariencia de los Xerogeles: (a) en Gasolina Magna, Premium y diésel (b) diésel después de 6 meses	96
3.28	Barridos de frecuencia angular de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en decalina a 25 °C	97
3.29	Barridos de frecuencia angular de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en decalina a 35 °C	98
3.30	Barridos de frecuencia angular de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en diésel a 25 °C	99
3.31	Barridos de frecuencia angular de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en diésel a 35 °C	100
3.32	Barridos de esfuerzo de corte de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en diésel a 25°C	102
3.33	Barridos de esfuerzo de corte de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) en decalina a 25°C	103

Figura	Descripción	Página
3.34	Barridos de esfuerzo de corte de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y OAM8 (c) en diésel a 35°C	104
3.35	Barridos de esfuerzo de corte de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en decalina a 35°C	105
3.36	UV-Vis de la mezcla bifásica agua-diésel	107
3.37	UV-Vis del agua residual de la remoción: (a) sin agitación y (b) con agitación.	108
3.38	Proceso de remoción de combustible a gran escala	109
3.39	Diésel recuperado de la prueba a gran escala	109

Índice de Tablas

Tabla	Descripción	Página
1.1	Los derrames de petróleo más importantes en el mundo	16
1.2	Energía asociada al establecimiento de interacciones moleculares en la formación de los organogeles	30
2.1	Código de nomenclatura, nombre IUPAC y estructura de los compuestos sintetizados	32
2.2	Pruebas de gelificación al 5% w/v a temperatura ambiente	38
3.1	Rendimiento de las reacciones respecto a la masa esperada del producto principal	46
3.2	Resultados de las pruebas de gelificación de las oligoamidas Donde I = Insoluble, S = Soluble, G = Gel, C = Cristal	70
3.3	Contenido de los componentes de las gasolinas Magna y Premium	71
3.4	Propiedades físicas relacionadas con la polaridad de los solventes	72
3.5	Temperaturas (TGS) y entalpías (ΔH_{gel}) de transición gel-sol de los organogeles y coeficiente de correlación (R^2) de la relación de Van't Hoff	79
3.6	Interacciones asociadas con el autoensamblaje de los organogeladores acorde a su valor de ΔH_{gel}	80
3.7	Longitud de onda de máxima absorbancia ($\lambda_{m\acute{a}x}$) en el espectro UV-vis de soluciones de las oligoamidas en etanol, ciclohexano, n-hexano y acetonitrilo	86
3.8	Porcentaje de remoción y cantidad en gramos de diésel removido	108

Tabla	Descripción	Página
3.9	Estudio comparativo de los diferentes organogeladores a través de los años	110

Introducción

Los derrames de petróleo son frecuentes, particularmente debido al uso intensivo de productos derivados del petróleo en nuestra vida diaria. Generalmente, los derrames de petróleo son un hecho cotidiano y han estado ocurriendo durante casi 75 años. Fingas ^[1] enumeró los 182 derrames de petróleo más grandes desde 1965 y observó que se derramaron casi 9,000,000 toneladas de petróleo durante este período.

El mayor derrame accidental de petróleo en la historia del mundo tuvo lugar el 20 de abril de 2010 en el Golfo de México. El petróleo brotó del pozo roto durante más de 85 días, afectando 572 millas de la costa del Golfo y matando a cientos de aves y animales marinos. Los efectos a largo plazo del derrame de petróleo y los 1.82 millones de galones de dispersante utilizados en este frágil ecosistema siguen siendo desconocidos, pero los expertos sugieren que podrían devastar la costa del Golfo en los siguientes años ^[2].

La historia ha demostrado que los derrames de petróleo tienen el potencial de impactos económicos y ambientales a largo plazo ^[3]. El primer y más obvio efecto de un derrame de petróleo es el contacto del petróleo con las costas y organismos que habitan las aguas superficiales, incluidas las aves, los mamíferos marinos y los reptiles ^[4]. Además, el petróleo descargado tiende a envolver la superficie del agua, formando una película brillante de un micrómetro de espesor que reduce la penetración de la luz solar responsable de la fotosíntesis ^[5]. Los efectos a largo plazo de un derrame de petróleo son más sutiles, pero pueden dar como resultado restos de petróleo que persisten en el medio ambiente o ralentizar el proceso de recuperación natural mediante el cual la biota intenta restablecerse ^[3].

La implementación y la efectividad de las diversas opciones de respuesta a derrames de petróleo disponibles están influenciadas por una variedad de factores, como los tipos y propiedades del petróleo; condiciones ambientales y ecológicas en la vecindad del sitio del derrame; factores técnicos, logísticos y financieros; y otras limitaciones ^[4]. Independientemente de la estrategia de respuesta adoptada para los derrames de petróleo, un objetivo central es proteger la salud humana y evitar, o al menos minimizar sustancialmente, los resultados perjudiciales a largo plazo en el medio ambiente ^[6].

Aunque la clasificación de los métodos desarrollados para la limpieza de derrames de hidrocarburos puede variar de un autor a otro, en general, se pueden clasificar en cuatro grupos principales: procesos naturales, métodos físicos, enfoques biológicos y métodos químicos, y una combinación de métodos puede ser necesaria para lograr una limpieza efectiva ^[7]. Los solidificadores se consideran métodos tanto químicos como físicos y pueden ser una muy buena medida de respuesta para contener al derrame y mitigar los efectos de los incidentes de descarga de petróleo, ya que interactúan con el petróleo para limitar la liberación de hidrocarburos en el aire y el agua, y podría permitir la recuperación y reutilización del combustible. Estos cambian el estado físico del aceite derramado de líquido a una masa semisólida por las interacciones químicas y físicas entre el petróleo derramado y el solidificador. Actualmente, el uso de solidificadores se limita a pequeños derrames cerca de las costas.

Dentro de su clasificación de los solidificadores se dividen en sorbentes y los geladores, que son considerados como una subclase de ellos, dentro de la clasificación de los geladores se encuentran los organogeladores, estos son creados a partir de compuestos orgánicos. Los geles pueden ser definidos como materiales suaves en los que las moléculas de disolvente se autoensamblan en una estructura unidimensional que atrapa al solvente y se enlazan para constituir una red ^[8-9]. Esta es la habilidad de los geles para inmovilizar a un solvente en particular. En otras palabras, los geles se forman en condiciones adecuadas donde las moléculas de disolvente quedan atrapadas en una arquitectura tridimensional ^[10-11]. La mayoría de los geles son materiales poliméricos con moléculas demasiado ramificadas. Sin embargo, los geles de bajo peso molecular o geles supramoleculares son otra clase fascinante de estos materiales debido a que su peso molecular debe ser igual o menor a 3000 Da. Estos compuestos se forman o autoensamblan en líquidos orgánicos por el apilamiento tridimensional de las redes formadas por los diferentes grupos funcionales que contiene la estructura, desde fibras, hélices, listones, hasta nanotubos ^[12]. Las estructuras anteriormente mencionadas son formadas gracias a las interacciones no covalentes como el puente de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, interacciones π - π , dipolo-dipolo y las interacciones hidrofóbicas ^[13-14].

El uso de los geles para remover petróleo o derivados de él surgió por el año de 1971 cuando en una patente de los Estados Unidos de América se reportó la formación in situ de unas ureas coloidales en forma de gel por reacción de aminas e isocianatos y se exploró como una tecnología

para la inmovilización de derrames de petróleo, aunque no se encontró una solución práctica al problema en este punto utilizando este enfoque ^[15].

En 1976, en la patente de Saito y col. , gelificaron aceites con pequeñas moléculas orgánicas, estas moléculas eran derivadas de la N-acetil con aminoácidos y fueron añadidas y mezcladas con solventes no polares como el queroseno y calentadas a 120 °C. Un gel estable se formaba cuando la solución se había enfriado a temperatura ambiente ^[16]. Casi después de 10 años en 1985 se patentó una serie de organogelados basados en el Dibencilideno-D-Sorbitol (DBS) para gelificar crudo en presencia de agua marina ^[17].

Finalmente, quien detonó del auge de los organogeladores para la remediación de derrames de petróleo casi 20 años después fue Bhattacharya ^[7] en los próximos años un sinnúmero de organogeladores han sido creados pero todos ellos tienen algo en común en su estructura la inclusión de anillos aromáticos, grupos capaces de formar puentes de hidrógeno y largas cadenas alquílicas.

Por tanto, el principal objetivo de este proyecto de investigación fue sintetizar organogeladores tipo amida con una concentración mínima de gelificación en diversos solventes orgánicos (polares y no polares) y combustibles. Para la gelificación, es esencial que existan interacciones moleculares, las cuales son originadas por la presencia de los grupos funcionales propuestos y por la variación de la longitud de las cadenas alquílicas. La caracterización de los compuestos tanto del precursor y los organogeladores producidos por las síntesis orgánicas efectuadas, fue llevada a cabo mediante técnicas espectroscópicas (FTIR, RMN) y determinación de punto de fusión. Tras realizar las pruebas de gelificación en diferentes solventes orgánicos, se obtuvieron las concentraciones críticas de gelificación y se establecieron los diagramas de fase de los organogeladores mediante la técnica del vial invertido, con el fin de conocer las condiciones bajo las cuales existe preponderancia de la fase sol y la fase gel de los organogeladores. A su vez, las interacciones no covalentes que dieron origen al autoensamblamiento de los geles resultantes fueron investigadas mediante la espectroscopía UV-vis, FTIR y DRX. Posteriormente se realizó la prueba de gelificación selectiva para comprobar cuál o cuáles organogeladores separaban el combustible de una mezcla bifásica con agua. Después se realizó un análisis reológico para conocer su comportamiento y ver su capacidad de almacenamiento es mayor que al de pérdida. Finalmente, la capacidad de remoción fue monitoreada mediante espectroscopía UV-vis.

Objetivos

Objetivo General

Diseñar, sintetizar y caracterizar organogeladores monoamida como solidificadores en derrames de combustibles.

Objetivos Específicos

1. Sintetizar y purificar los precursores de los organogeladores.
2. Sintetizar y purificar los organogeladores.
3. Identificar y analizar la estructura y pureza de las moléculas sintetizadas a través de FTIR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y determinación del punto de fusión.
4. Evaluar la habilidad de los organogeladores mediante pruebas de gelificación.
5. Observar las interacciones que dan lugar al autoensamblamiento por las técnicas el FTIR, UV-visible, diagramas de fase y DRX.
6. Realizar pruebas de remoción selectiva en un ambiente de derrame de combustible a nivel laboratorio.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1.- Antecedentes

Bhattacharya y col. (2001) ^[7], reportaron el diseño y síntesis de cuatro organogeladores de fase selectiva para la remoción del sistema petróleo - agua, a partir del simple aminoácido N-lauril -L-alanina, ver figura 1.1, mostrando gelificación en solventes no polares (hidrocarburos) a concentraciones mayores de 2.5 % w/v, de aspecto translúcido y formando una morfología de redes fibrilares de ancho variable atribuida a las fuerzas de autoensamblamiento que son las de Van der Waals y puente de hidrógeno. Después se sometieron a la prueba de remoción selectiva en un sistema bifásico petróleo-agua, se simuló un ambiente al de un derrame en el océano, donde el organogelador formó una emulsión con la disminución de la temperatura y se solidificó en una masa donde no se distinguían las fases, posteriormente se calentó por encima de 50 °C, la masa se separó del agua y del petróleo. No reportaron cuantas veces podía ser reutilizados ni su porcentaje de remoción.

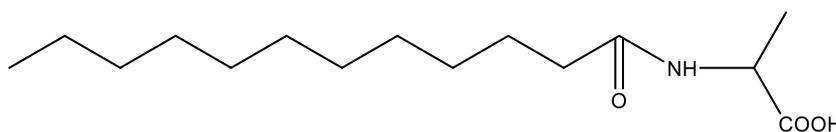


Figura 1.1 Organogelador derivado del aminoácido alanina.

Isare y col. (2009) ^[18] estudiaron el efecto de organogeladores de ácidos dicarboxílicos de longitud de cadena de carbono desde 4 hasta 14 en bitumen, observando que las concentraciones en % w/w influenciaron con un enorme efecto en el incremento en la temperatura en estado de reblandecimiento. Los ácidos de cadena de 5 carbonos hasta 13 formaron geles a temperatura ambiente. En contraste, los ácidos de cadena corta no fueron exitosos debido a su gelificación parcial a temperaturas elevadas. La morfología presentada en estos geles fueron de fibras largas cristalinas. Las fuerzas a las que se les atribuye sus autoensamblamientos son las de Van der Waals y puente de hidrógeno. Lo más interesante es que las propiedades mecánicas del bitumen son mejores incluso a temperatura ambiente donde el bitumen es un sólido suave. Las fibras cristalinas de los geles reducen la penetración del material. En la parte de la reología el módulo elástico G' mostró que a temperaturas menores a la del ambiente, el material presentó una mejora en el orden de magnitud (a 1 Hz) de varios barridos de frecuencia por la presencia al 3% de diácidos.

Terech y Weiss (2013) ^[19] establecieron que los organogeladores han sido aplicados en áreas tales como cosméticos, cuidado dental, textil, alimentos y lubricantes. Los organogeladores deben ser más económicos, simples y efectivos de sintetizar, además, estos materiales son ambientalmente amigables presentando características tales como que son biodegradables y no tóxicos. Además de presentar una serie de organogeladores derivados de los ácidos grasos y sales metálicas monovalentes, derivados esteroideos, de antracenos, de esteroides, anillos aromáticos, de compuestos organometálicos, aminoácidos y misceláneos (fosfatos, celulosa, polioles, azúcares).

Simon y col. (2013) ^[20], determinaron las propiedades de autoensamblaje partir de éster-diamidas, y modificaron las cadenas alquílicas de la molécula base mostrada en la Figura 1.2, variando la longitud desde 5 a 16 carbonos en la parte del grupo éster. Ellos encontraron que estos gelificaban a bajas concentraciones en alcanos, formando tubos con la longitud de la cadena alquílica de C₈-C₁₀ y listones C₅-C₇ y C₁₁-C₁₆, atribuyendo esto a los puentes de hidrógeno que se forman por los grupos amida, determinando el tamaño de los listones y de los tubos, así como también el diámetro de estos.

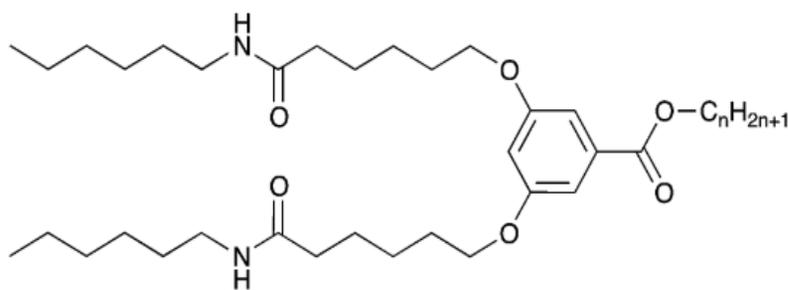


Figura 1.2 Organogeladores tipo éster-bisamida derivados del ácido dihidroxibenzoico.

Changliang y col. (2013) ^[21], sintetizaron una familia de 48 organogeladores para la remoción de los sistemas petróleo-agua, cuya matriz contenía el antraceno y como sustituyentes aminoácidos sustituidos con cadena alquílica de longitud variable, como se muestra en la figura 1.3, a través de un proceso de selección de dos pasos y se descubrió un potente gelificador basado en propiedades gelificantes comparables con otros compuestos que poseen de base un carboxibenceno, pero con un costo reducido en más del 300 %, lo que apunta a un buen potencial comercial para una limpieza rápida de derrames de petróleo al tiempo que elimina eficazmente las contaminaciones ambientales causadas por el petróleo derramado. El más eficiente fue el que contiene el aminoácido de leucina con una cadena de 4 carbonos en presencia de un sistema bifásico agua de mar - aceites, 4 tipos de crudos con densidades y viscosidades muy variadas, con un volumen de 0.5 ml este gelificó de manera rápida en 50 s y eficientemente a temperatura ambiente, sin embargo, cuando se incrementó el volumen (5ml) de los crudos en el sistema bifásico, la gelificación tardó entre 15 a 40 min.

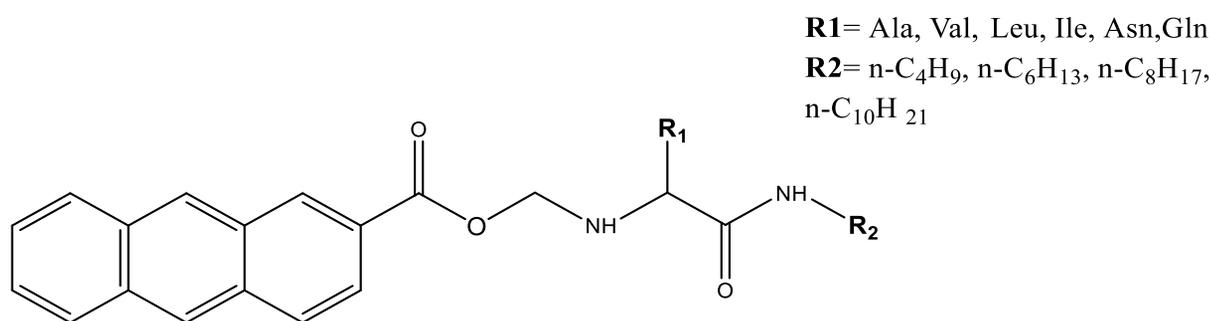


Figura 1.3 Organogelador con diferentes sustituyentes de aminoácidos y cadenas alquílicas.

Somnath y col. (2014) ^[22], sintetizaron dos organogeladores de base de β -glucósidos y N-acetil glucosamina, ver Figura 1.4, los cuales presentaron una gran selectividad de fases en el sistema petróleo-agua gelificando a bajas temperaturas en menos de 45 s, además en un gran número de combustibles y otros compuestos orgánicos. Esto es atribuido a las fuerzas de apilamiento π - π y las de puente de hidrógeno durante su autoensamblamiento generando una red estructural de fibras de longitudes variables. En los estudios reológicos se comprobó que los geles tienen el comportamiento típico correspondiente a los geles sólidos suaves. Además de presentar una fácil recuperación en la separación gel con petróleo y el gelador recuperado se reutilizó tres veces para estudiar su capacidad gelificante que se mantuvo después de cada ciclo.

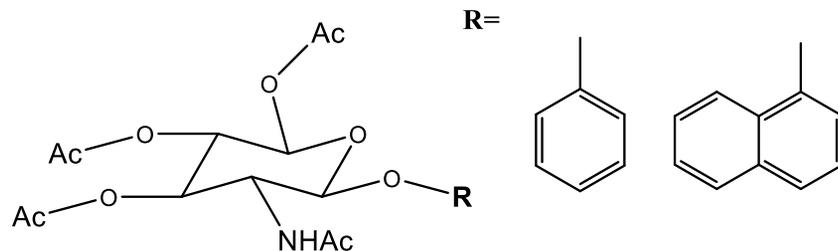


Figura 1.4 Organogeladores de base de β -glucósidos y N-acetil glucosamina.

Cailing y col. (2018) ^[23], sintetizaron un organogelador de fase selectiva a base de sorbitol, ver Figura 1.5, en una sola reacción entre el sorbitol y el benzaldehído. Este gelificó en una gran variedad de aceites entre ellos se encuentran aceite para bombas, vegetal comercial, de silicón y crudo y gasolina comprados de la fábrica Sifang Special de productos petroleros, con una concentración mínima de gelador que se encuentra en el intervalo de 0.04 a 0.10 g/ml debido a que en su autoensamblamiento las fuerzas que están presentes son las π - π y puente de hidrógeno; además de mostrar mejores propiedades para gelificar el crudo. A bajas concentraciones el gel conserva sus propiedades térmicas y mecánicas. Algo que resalta en este proyecto es que no es necesario aplicar calentamiento/enfriamiento ni agitación mecánica al gel, con tan solo vaciar el organogelador a la fase petróleo-agua gelifica a temperatura ambiente aproximadamente en 17 minutos, dando un porcentaje de recuperación del petróleo alrededor de un 80 % a un 90 % y puede ser reciclado al menos diez veces.

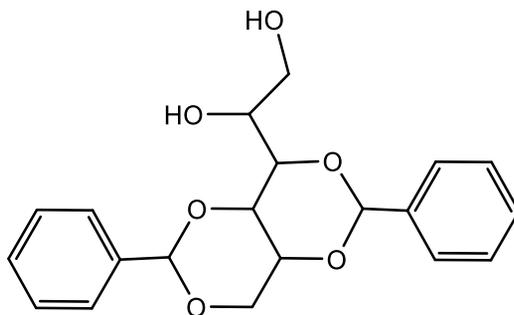


Figura 1.5 Estructura del organogelador a base de sorbitol.

Zhang y col. (2019) ^[24], sintetizaron una serie de organogeladores conteniendo en su estructura de base un anillo aromático y como sustituyentes una unidad de benzohidracina y dos cadenas alcoxi, utilizando la longitud de la cadena de 6, 8, 10 y 12 carbonos, tal como se muestra en la Figura 1.6. Los compuestos gelificaron en una serie de solventes de diferentes polaridades dando como buen resultado, los de cadena par de 8, 10 y 12, especialmente en combustibles, su morfología fue de redes estructurales fibrilares debido al autoensamblamiento que es atribuido a las fuerzas de puente de hidrógeno, Van der Waals y las interacciones π - π . Además de poseer la capacidad de separar las fases combustible-agua y presentó una capacidad remoción del combustible en fase acuosa a temperatura ambiente del 95 %. Los autores comentan que solo faltó estudiar las veces que puede ser reutilizado.

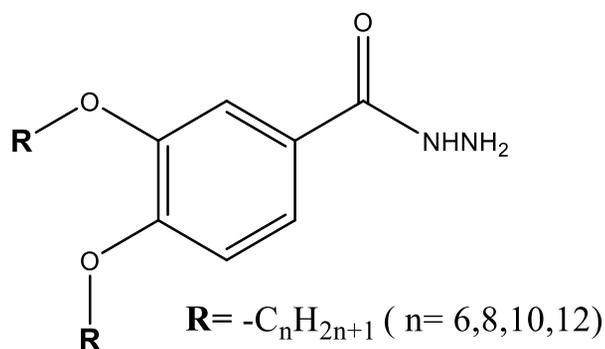


Figura 1.6 Estructura del organogelador derivado de la benzohidracina.

Mondal y col. (2019) ^[25], sintetizaron una serie de organogeladores conteniendo en su estructura base un anillo aromático y como sustituyentes una unidad de imina, tres cadenas alquílicas de 12 carbonos y una porción de diferentes sustituyentes: antraceno, pireno y ciclohexano, ver Figura 1.7. Se sometieron a pruebas de gelificación en una serie de solventes de diferentes polaridades y mezcla de ellos dando como buen resultado el que contiene el sustituyente de antraceno, ya que gelificó en casi todos los solventes, la mayoría de sus morfologías fueron de redes fibrilares a excepción del que contenía ciclohexano que formó una especie de red con esferas esto es atribuido a las fuerzas intermoleculares que dieron lugar al autoensamblamiento, en el caso de los organogeladores que contienen como sustituyente antraceno y pireno, fueron los puentes de hidrógeno, apilamiento π - π y las de Van der Waals, mientras que en el caso del ciclohexano las fibras se formaron por los puentes de hidrógeno, apilamiento π - π y las esferas, se debieron a las fuertes interacciones de Van der Waals entre el cicloalcano y las cadenas alquílicas. El gel elegido

para la prueba de remoción de combustible fue el que contenía el sustituyente de antraceno ya que fue el que posee la capacidad de separar las fases combustible-agua, se sometió a prueba en ambiente simulado de agua marina con diésel y presentó una capacidad remoción del 87 %, además de que no se degradó en el ambiente dado, siendo corroborado por espectrometría de masas y RMN de ^1H .

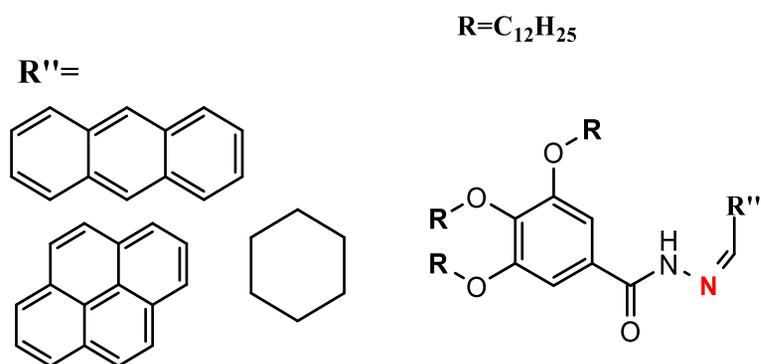


Figura 1.7 Organogeladores con sustituyentes de aromáticos.

Majumder y col. (2020) ^[26] sintetizaron dos organogeladores dipéptidos que en su estructura poseían el N-(tert-butoxicarbonilo)-L-fenilalanina-O-benzil-L-tirosina metil éster y como sustituyentes en el anillo aromático cinco átomos de flúor. Se sometieron a pruebas de gelificación en una serie de solventes de diferentes polaridades y mezcla de ellos gelificando en todos los solventes especialmente en los polares debido a la presencia de los átomos de flúor, así como en los hidrocarburos de cadena larga y algunos aromáticos. Las morfologías fueron analizadas por las técnicas de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) dando en la mayoría de las mezclas de solventes una serie de redes fibrilares ya que en los solventes puros daba el aspecto de una suspensión de esferas. Las redes fibrilares son atribuidas a las fuerzas de autoensamblamiento las cuales son: puente de hidrógeno debido al enlace amida en los aminoácidos, esto fue comprobado mediante la detección del intercambio del solvente deuterado mediante un estudio de RMN y el apilamiento π - π de los anillos aromáticos presentes fueron detectados mediante UV-Vis. Ambos geles preparados en sistemas en mezcla de solventes presentaron la propiedad de la termorreversibilidad, exhibiendo un aspecto translúcido. Para comprobar su gelificación de fase selectiva se probaron en la remoción de mezcla de solventes (tolueno-éter de petróleo (1:20))-agua, en la cual demostró la remoción total de la mezcla dejando el agua en el fondo del vial en cual fue probado.

El segundo fue la remoción de colorantes en agua, los colorantes propuestos fueron cristal violeta, negro de eriocromo T y rodamina B en los cuales se observó que al paso de 24 h adsorbió el colorante en aproximadamente 90 % lo cual se observó en las pruebas de UV-vis además de visualizarlo físicamente, esto puede ser explicado por las fuerzas de hidrógeno y los apilamientos π - π .

Sorprendentemente se dejaron los geles 48 h más y se adsorbió un 92 %. En la parte reológica ambos geles mostraron el comportamiento de un sólido suave característico de los geles. En la Figura 1.8 se muestra la estructura del gel.

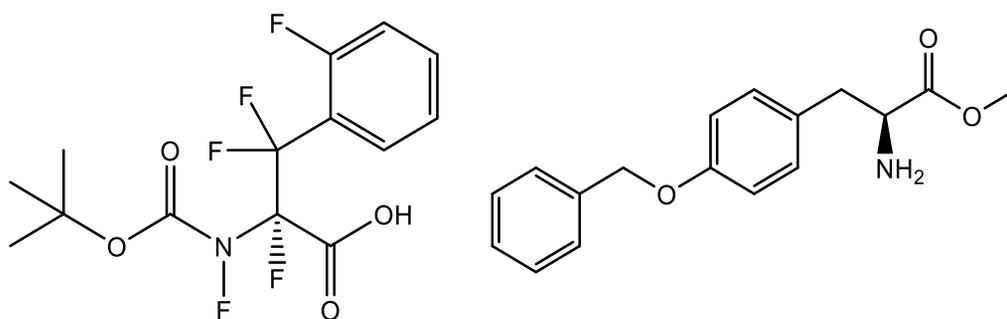


Figura 1.8 Estructuras de los organogeladores propuestos por Majumder.

Das y col. (2021) ^[27] sintetizaron 2 organogeladores derivados de la vainillina como sustituyentes en el grupo carbonilo, primeramente reduciéndolo con borohidruro de sodio, para posteriormente introducir una octadecilamina y un grupo imina de la misma longitud alquímica, ver Figura 1.9. Posteriormente se procedió a probarlo como soportes en hule espuma de poliuretano y fibra de algodón, el organogelador se colocó mediante el uso de spray para crear esponjas removedoras en derrames de solventes en el mar, principalmente los solventes utilizados fueron una variedad de aceites vegetales, keroseno, gasolina, petróleo. Se demostró que la esponja removedora puede ser utilizada al menos 50 veces y las condiciones de los derrames fueron a temperatura ambiente y utilizando únicamente fuerza mecánica humana al momento de sacar la esponja y exprimir todo. Finalmente la separación de los solventes del agua fue del 100 % que fue comprobando mediante un RMN de H^1 del agua de la mezcla utilizada en la prueba y la recuperación fue del 55.2 %.

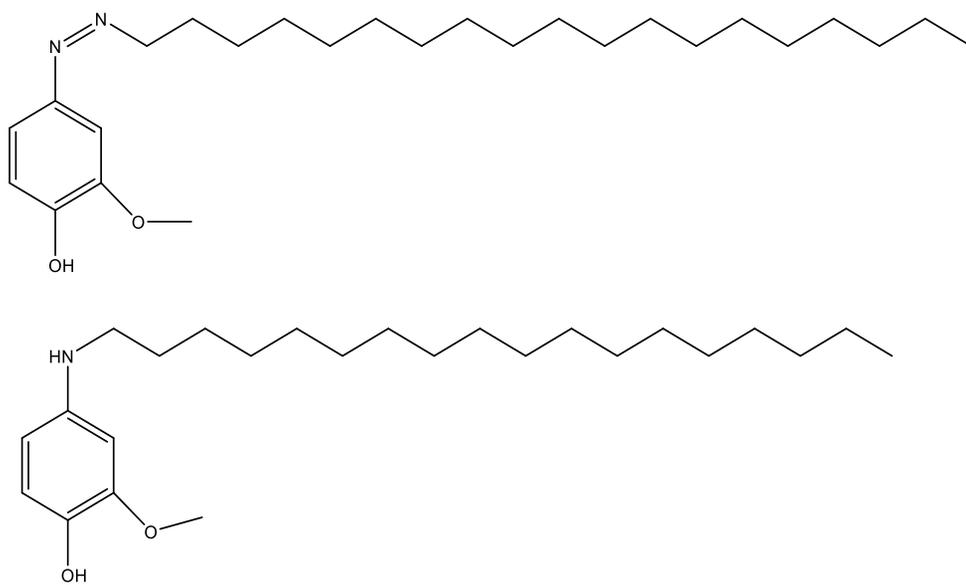


Figura 1.9 Estructuras de los organogeladores de Das.

1.2. Petróleo: Generalidades

El petróleo es una mezcla compleja de miles de compuestos, la mayoría de los cuales son hidrocarburos; la proporción de compuestos varía de un campo petrolífero a otro. Usualmente, el tipo más abundante de hidrocarburo corresponde a la serie de los alcanos, que generalmente se designa por la fórmula C_nH_{2n+2} . En el petróleo, las moléculas de alcano varían mucho, desde la molécula simple de metano, CH_4 , hasta moléculas que tienen casi un centenar de átomos de carbono. La mayoría de las moléculas de alcano en el petróleo son de dos tipos estructurales: uno es simplemente una cadena larga, y continua de carbonos desde el metano hasta el eicosano; el otro, tiene una cadena principal de la cual parten otras más pequeñas, como ejemplos los isómeros que se forman a partir de la cadena lineal tal es el caso de los iso, neo, tert, sec-alcanos, mencionando algunos cuyas ramificaciones no son grupos metilo y etilo encontramos a el 5-isopentil-2,6,7-trimetildecano, 6-(2,5-dimetilhexil)-9-(2,2-dimetilpentil)pentadecano, etc. Además de los hidrocarburos, el petróleo también contiene algunos compuestos de azufre: sulfuro de hidrógeno gas (H_2S) y compuestos orgánicos de azufre, los cuales son los análogos a los alcoholes y a los éteres, pero sustituyendo el oxígeno por un átomo de azufre. Estas sustancias son eliminadas, en su mayor parte, antes de que el petróleo sea vendido para su consumo. También están presentes en el petróleo pequeñas cantidades de compuestos orgánicos que contienen oxígeno o nitrógeno ^[28].

1.2.1 Características fisicoquímicas de los hidrocarburos

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos que contienen carbono e hidrógeno. El número de carbonos y su estructura química determina su clasificación. Los hidrocarburos alifáticos son de cadena lineal o ramificada y pueden ser saturados (alcanos) o insaturados (alquenos y alquinos). Los hidrocarburos de cadenas cíclicas pueden ser saturados (cicloalcanos) o con uno o más anillos bencénicos (aromáticos) ^[29].

Los hidrocarburos constituyen del 50–98 % de la composición total del petróleo, están formados por alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos. La gasolina está constituida aproximadamente por 70 % de compuestos alifáticos saturados y 30 % de hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno e isómeros del xileno (conocidos en su conjunto como BTX).

Los alcanos son casi totalmente insolubles en agua debido a su baja polaridad y a su incapacidad para formar enlaces con el hidrógeno. Los alcanos líquidos son miscibles entre sí y generalmente se disuelven en disolventes de baja polaridad como el benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo y otros alcanos. Su densidad incrementa con el tamaño de la molécula, siendo en todos los casos menos densos que el agua ^[30].

Los cicloalcanos presentan puntos de ebullición y de fusión mayores a los que se observan en los alcanos y también poseen densidades mayores, lo cual probablemente se deba a que sus moléculas son más rígidas y simétricas, lo que les permite tener fuerzas de atracción intermoleculares muy efectivas ^[31].

Los hidrocarburos aromáticos son líquidos o sólidos a temperatura ambiente y sus puntos de ebullición están cercanos a los de los cicloalcanos correspondientes. Al igual que los hidrocarburos descritos anteriormente, los compuestos aromáticos son poco polares o no polares y por lo mismo, no se disuelven en agua. Los electrones de los anillos aromáticos pueden tener una débil atracción con enlaces polares de otras moléculas, lo cual los hace excelentes solventes orgánicos. La unión de dos anillos bencénicos produce hidrocarburos poliaromáticos (HPA). Dichos compuestos son de interés ambiental y de salud pública en relación con sus propiedades carcinogénicas, como es el caso del benzopireno ^[32].

1.3 Derrames de petróleo en el mar

Los derrames de petróleo también son conocidos como mareas negras, SEMARNAT lo define como cualquier descarga, liberación, rebose, achique o vaciamiento de hidrocarburos, y PEMEX menciona que las fugas de hidrocarburos corresponden a la salida o escape de un líquido o gas, causadas por algunos efectos de corrosión en la estructura metálica de ductos o tanques, laminaciones o grietas, emanaciones naturales, golpes o defectos de fabricación ^[127].

El estudio de la contaminación por petróleo en los océanos mundiales y zonas costeras enfrenta dos actividades humanas: primero la alteración de los ecosistemas marinos y costeros originada por las operaciones de extracción, refinación, transporte, almacenamiento y uso del petróleo como principal fuente de energía, y segundo, la innegable necesidad de preservar y proteger a los recursos marinos para nuestros usos actuales y futuros.

Cuando se produce un derrame de hidrocarburos en el mar tienen lugar una serie de cambios progresivos en sus propiedades fisicoquímicas modifican su comportamiento y características [33]. A este proceso se le conoce como meteorización o intemperización, proceso que se inicia tras el derrame y continúa de forma indefinida. La tasa de meteorización varía según las características del producto derramado y de las condiciones climáticas existentes en el lugar donde se ha producido el derrame.

Los principales factores que afectan al comportamiento de los hidrocarburos son:

- Características físicas del producto (densidad relativa, viscosidad y gama de ebullición).
- Composición química del producto.
- Condiciones meteorológicas del lugar del derrame (estado del mar, luz solar, temperatura del aire).
- Características del agua de mar (densidad relativa, corrientes, temperatura, presencia de bacterias, nutrientes y oxígeno disuelto, sólidos en suspensión).

A continuación, en la Tabla 1.1 se presenta los derrames más importantes de petróleo en el mundo [1].

Tabla 1.1 Los derrames de petróleo más importantes en el mundo

Año	País	Localización	Toneladas (x 10 ³)
2010	Estados Unidos	Golfo de México	500
2007	Corea	Costa de Seúl	9.4
2006	Jordania	Costa de Jordania	25
2003	Pakistán	Karachi	30
2002	España	Costa de España	63
2000	Indonesia	Estrecho de Singapur	7

Tabla 1.1 (Continuación) Los derrames de petróleo más importantes en el mundo

Año	País	Localización	Toneladas (x 10³)
1999	Francia	Bahía de Biscay	18
1997	Japón	Mar de Japón	19
1996	Reino Unido	Milford Haven	72
1994	Rusia	Usinsk	105
1993	Irán	Campo Nowruz	270
1992	Uzbekistán	Valle Ferganá	285
1991	Kuwait	Isla del Mar	800
1990	Estados Unidos	Golfo de México	13

1.4 Métodos para limpiar el mar después del derrame de petróleo

Los diferentes métodos de limpieza en mar después de un derrame de petróleo o derivados son los siguientes ^[34]:

- Naturales: Sorbentes (Paja y sorgo)
- Físicos: Barreras de petróleo, skimmers
- Biológicos: Biorremediación por bacterias
- Químicos: Sorbentes, solidificadores, dispersantes

De los cuales solo se abordará el método químico específicamente los solidificadores.

1.4.1. Solidificadores

Los solidificadores son agentes que cambian el estado físico del petróleo derramado, de un líquido a una masa semisólida, independientemente del mecanismo de acción. Desde esta perspectiva más amplia, en la Figura 1.10 se presenta el esquema de la clasificación de los solidificadores., donde se muestra una variedad de productos que incluyen sorbentes y agentes gelificantes que pueden considerarse subclases de solidificadores ^[34].

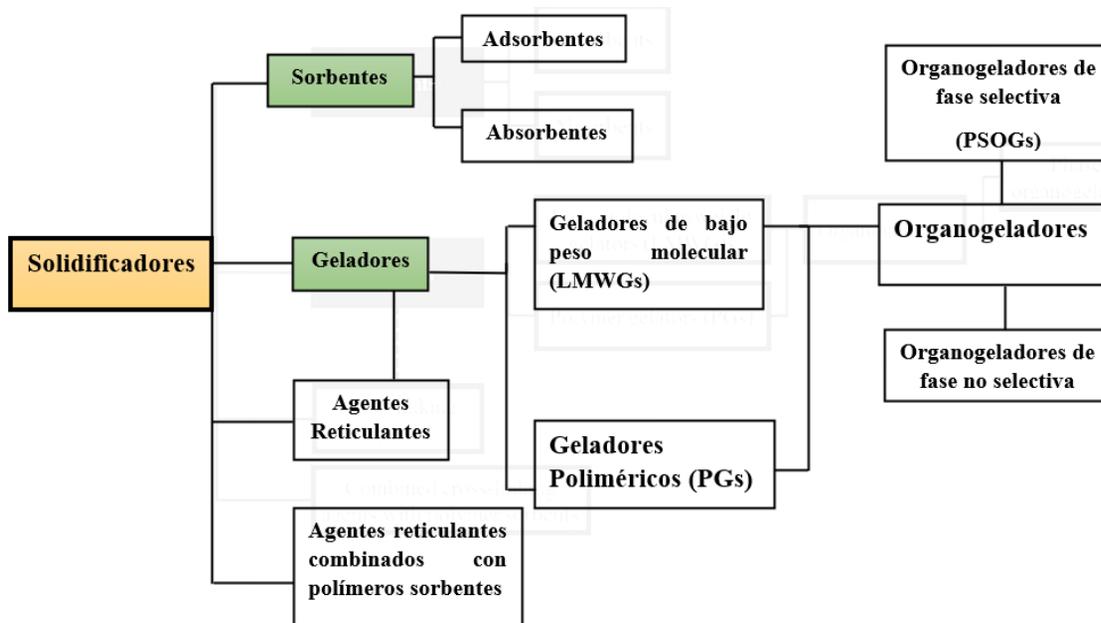


Figura 1.10 Solidificadores y sus subclases destinadas a la aplicación en derrames de hidrocarburos.

1.4.1.1. Sorbentes

Los sorbentes comprenden una amplia gama de productos orgánicos, inorgánicos y sintéticos diseñados para recuperar el petróleo en lugar de agua. Su composición y estructura dependen del material utilizado y la aplicación prevista en la respuesta ^[35]. Los sorbentes se unen al aceite por absorción, adsorción o una combinación de ambos mecanismos, sin la formación o ruptura de enlaces químicos. La adsorción y la absorción dependen de las fuerzas de Van der Waals, las interacciones π -electrón y los efectos hidrofóbicos. Idealmente, el sorbente es oleófilico e hidrofóbico, por lo que atrae el aceite y repele el agua ^[3].

La absorción es un fenómeno volumétrico, por el cual el petróleo líquido se asimila a través de la mayor parte del sorbente. Por el contrario, la adsorción es un fenómeno superficial que es el resultado de la acumulación de componentes de aceite líquido en la superficie, en lugar de en la mayor parte del sorbente ^[35]. Se ha prestado especial atención a los sorbentes naturales y de base natural.

Los absorbentes naturales son aquellos que pueden obtenerse en la naturaleza y se usan sin modificar sus propiedades, mientras que los absorbentes con base de compuestos naturales son absorbentes naturales con una superficie que se ha modificado utilizando diferentes tipos de materiales, o cambiando la composición química de la superficie para lograr mejores propiedades, como su hidrofobicidad y capacidad de absorción de aceite ^[36].

Los sorbentes naturales incluyen turba, fibra de madera, fibra de algodón, fibra de cebada celulósica, kenaf, hilo de algodocillo, heno, aserrín, mazorcas de maíz molidas, plumas y otros productos a base de carbono ^[37]. En general, los sorbentes naturales retienen menos petróleo, pero ofrecen ventajas, como un bajo costo.

Esta clase también se considera no tóxica, por lo que, si bien se prioriza la recuperación de sorbentes poliméricos sin reaccionar, la biodegradabilidad de los sorbentes naturales minimiza la toxicidad secundaria ^[3].

1.4.1.2. Geladores

Los agentes gelificantes, gelantes o geladores se consideran otra subclase de solidificadores que hacen que el aceite se convierta en un estado semisólido al aumentar su viscoelasticidad ^[3]. Los gelificadores se pueden separar en dos categorías: gelificadores poliméricos (PG) y gelificadores de bajo peso molecular (LMWG) ^[38]. En los PG ^[39], las moléculas de polímero de cadena larga forman la red que abarca la muestra requerida para la gelificación mediante reticulación covalente o no covalente ^[40]. Los PG pueden ser derivados de forma natural, como el agar y la gelatina, o sintéticos, como el poli (ácido acrílico) y el poli (etilenglicol).

Los LMWG incluyen diferentes familias de compuestos estructuralmente diversos, como aminoácidos, péptidos, azúcares, sales de amonio cuaternario, jabones metálicos, colesterolos derivados e hidrocarburos ^[9].

Para formar geles, típicamente los LMWG se disuelven o suspenden inicialmente en solvente y luego se inducen a autoensamblarse cuando se aplica el estímulo adecuado lo que hace que los LMWG se vuelvan significativamente menos solubles ^[41].

A medida que las moléculas se vuelven menos solubles, se ensamblan en fibras largas para minimizar sus interacciones con el disolvente circundante. Estas fibras luego interactúan más mediante la reticulación, lo que puede producir enlaces químicos permanentes o enredos, lo que resulta en la red del gel. El desencadenante de la gelificación podría ser la temperatura (mediante un ciclo simple de calor-enfriamiento), el cambio de pH o la calidad del disolvente (por ejemplo, al agregar un anti-solvente) o la adición de una sal específica^[42].

Los LMWG que pueden gelificar líquidos orgánicos, son los organogeladores de bajo peso molecular (LMWOG)^[43]. Son un sistema viscoelástico que es considerado como una preparación semisólida en la cual se encuentra inmovilizada una fase líquida externa, generalmente no polar. Dicha fase es retenida dentro de los espacios de una red tridimensional debido a interacciones físicas que ocurren entre las estructuras autoensambladas de compuestos conocidos como gelificadores o geladores^[44]. Recientemente se ha descubierto que varias clases de moléculas gelifican en solventes orgánicos: ácidos grasos, esteroides, azúcar, aminoácidos, nucleósidos y derivados de urea^[45]. La aplicabilidad de los LMWOG como OSTA (Oil Spill Treating Agents que en español significa agentes para el tratamiento de derrames de hidrocarburos) está directamente relacionada con su capacidad para solidificar el petróleo en presencia de agua. Este requisito condujo al desarrollo de organogeladores de fase selectiva (PSOG) que pueden formar geles en un disolvente orgánico a partir de mezclas bifásicas con agua, lo que los convierte en una subclase de LMWOG^[3]. Es importante destacar que los LMWOG son superiores a los solidificadores poliméricos debido a su capacidad de recuperación de sus geles^[46]. Como se mencionó para los sorbentes, también hay un interés particular en los PSOG amigables con el medio ambiente, ya que los derivados de fuentes naturales pueden tener baja toxicidad y alta biodegradabilidad.

1.4.1.3. Agentes reticulantes y agentes reticulantes con polímeros sorbentes

Este tipo de solidificadores forman enlaces químicos que unen moléculas de hidrocarburos para solidificar el aceite. Si el aceite derramado está completamente solidificado por el agente de reticulación, existe la ventaja de que el producto se lixivia poco aceite y forma una capa gruesa y duradera que es fácil de recuperar. Sin embargo, es difícil obtener una solidificación completa, especialmente de una mancha más gruesa, ya que el agente es reactivo y se une al primer hidrocarburo con el que entra en contacto.

Algunas desventajas son que generalmente requiere dos componentes que deben mezclarse inmediatamente antes de la aplicación, y que la solidificación puede ser difícil de lograr porque el producto puede formar una costra en la superficie del aceite. Este tipo de agente también puede adherirse a las barreras, muelles y otros materiales hidrófobos^[1].

1.5 Clasificación de los geles

Existen varias clasificaciones de los geles, pero especialmente la de Sangeetha y Maitra (2005), es una de las más completas, a continuación, y la podemos observar en la figura 1.11 se muestra un diagrama^[22].

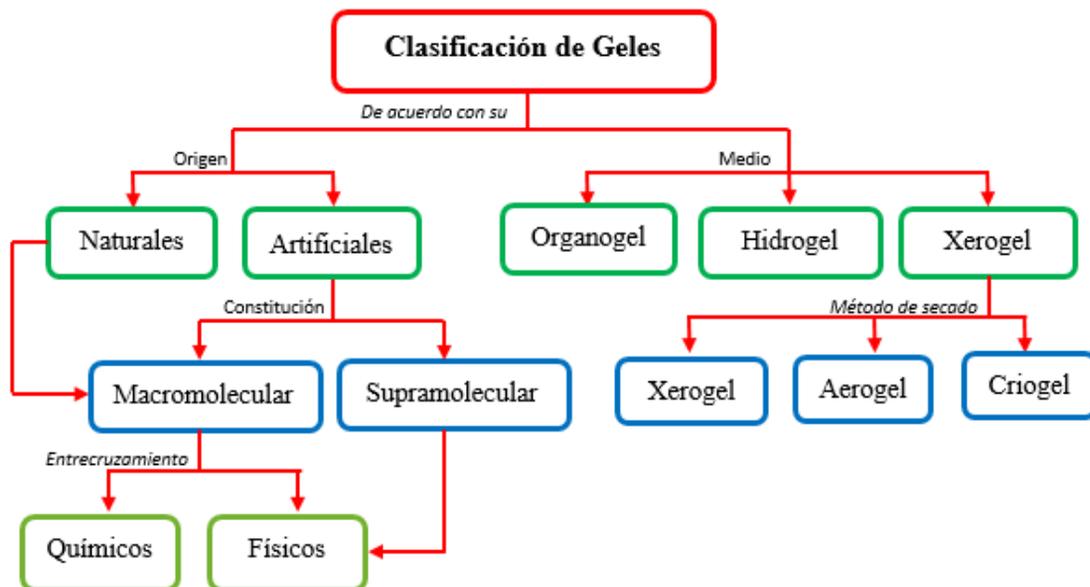


Figura 1.11 Clasificación de los geles.

Los geles también se pueden clasificar según su estructura en diferentes subclases. Flory sugiere cuatro categorías:

1. Aquellos cuya estructura es lamelar, bien ordenada (por ejemplo, fosfolípidos).
2. Aquellos formados por el entrecruzamiento covalente y desordenado de una red polimérica hinchada por un disolvente (por ejemplo, resinas fenólicas y caucho).
3. Aquellos formados por el entrecruzamiento de una red polimérica donde la interacción entre las cadenas no es covalente y existen regiones con cierto orden local (por ejemplo, gelatinas).
4. Aquellos formados a partir de estructuras donde la red está formada por fibras sin ningún orden.

1.5.1 Propiedades de los organogeladores

Los organogeladores poseen tres características fundamentales que los hacen únicos, las cuales son ^[47]:

- **Viscoelasticidad.** - Poseen propiedades un tanto elásticas como viscosas. Los organogeles se comportan como un sólido a velocidades de cizallamiento más bajas y, por lo tanto, muestran una propiedad elástica. A medida que aumenta el esfuerzo cortante, los puntos de interacción física entre las estructuras de las fibras comienzan a debilitarse hasta que el esfuerzo cortante es lo suficientemente alto como para interrumpir las interacciones entre las estructuras de las fibras, cuando los organogeles comienzan a fluir.
- **No birrefringencia.** - Cuando se observan bajo luz polarizada su imagen aparece como una matriz oscura. De ahí la naturaleza isotrópica de los organogeles que no permite que la luz polarizada atraviese la matriz.

- Termoreversibilidad. - A medida que el gel se calienta por encima de una temperatura crítica, pierde su estructura de matriz sólida y comienzan a fluir. Esto se ha atribuido a la interrupción de las interacciones físicas entre las moléculas del organogelador debido al incremento de la energía térmica dentro del organogel. Pero a medida que los organogeles son calentados y posteriormente enfriados, la interacción física prevalece lo que hace que se vuelvan más estables.
- Efecto de la quiralidad. - El hecho de poseer carbonos quirales en la molécula geladora provoca que estos formen una estructura molecular compacta que proporciona la estabilidad termodinámica y cinética a los organogeles. Por lo general la presencia de este tipo de carbono provoca diferentes morfologías entre las cuales las más inusuales son los nanotubos, trompetas, esferas, etc.

1.6. Fuerzas moleculares presentes en la formación de los geles

Las fuerzas moleculares que intervienen en la formación del autoensamblamiento para dar las diferentes morfologías ^[48-50] son las siguientes:

- Interacciones electrostáticas
- Fuerzas de Van der Waals
- Interacciones π - π
- Puentes hidrógeno

1.6.1 Interacciones Electroestáticas

Estas interacciones electrostáticas entre cargas moleculares estáticas, como las encontradas, por ejemplo, entre moléculas polares, tienden a ser relativamente fuertes, así como a la dirección dependiente. Como tales, a menudo son de importancia central en el reconocimiento molecular. Pueden ser atractivas o repulsivas y son los más simples de las fuerzas intermoleculares, esto obliga a tenerlas en cuenta ya que sus efectos son aditivos ^[48-50].

1.6.2. Interacciones de Van der Waals

Este tipo de interacciones son un grupo colectivo de largo alcance inductivo y dispersivo de fuerzas intermoleculares. Ellas actúan entre las moléculas a distancias generalmente mayores que la suma de sus nubes electrónicas. Estas fuerzas tienden a ser débiles pero sus efectos son aditivos; por lo tanto, su contribución colectiva total a la estabilidad compleja puede ser significativa. Las fuerzas componentes pueden ser agrupadas de varias maneras. A este tipo de fuerzas de atracción se agrupan en: interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, fuerzas de dispersión de London y puente de hidrógeno ^[53]. La magnitud de estas interacciones varía de acuerdo con el inverso de la distancia entre las especies que interactúan.

Las interacciones dipolo-dipolo se da entre moléculas polares neutras se atraen cuando el extremo positivo de una de ellas está cerca del extremo negativo de otra, sólo son eficaces cuando las moléculas polares están muy juntas, y generalmente son más débiles que las fuerzas ion-dipolo.

La interacción dipolo-dipolo inducido tienen lugar entre una molécula polar y otra apolar, la carga de una molécula polar provoca una distorsión en la nube electrónica de la molécula apolar y la convierte, de modo transitorio, en un dipolo. En este momento se establece una fuerza de atracción entre las moléculas ^[128].

Las fuerzas de dispersión (también llamadas fuerzas de London) resultan de las fluctuaciones momentáneas de la densidad de los electrones dentro de la nube electrónica de las moléculas. Sin embargo, ya que estas son aditivas, su efecto combinado también puede ser significativo. Como ejemplo, mientras la fuerza dispersiva entre dos grupos metilenos (CH₂) separados por 5 Å es solo aproximadamente de 1.5 kJ mol⁻¹, para un largo tramo paralelo de n cadenas hidrocarbonadas, estos resultados aproximadamente en energía de dispersión equivale a 1.25 kJ mol⁻¹. Al igual que los otros efectos electrostáticos, la fuerza de las interacciones inductivas y dispersivas es muy independiente del medio. Estas fuerzas se hacen más intensas al aumentar el peso molecular, aunque la forma de las moléculas también es un factor importante.

Las intensidades relativas de las fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión dependen de la polaridad, la polarizabilidad, el tamaño y la forma de la molécula ^[48-50].

1.6.3. Interacciones π - π

Este tipo de interacciones se da en los compuestos aromáticos (algunas veces son llamadas apilamientos π - π) tienen un intervalo de valores de energía aproximadamente de 50 kJ/mol, frecuentemente se da en situaciones donde uno es relativamente rico en electrones y el otro es pobre ^[51].

Existen dos tipos de geometrías generales en las interacciones π - π : cara-cara y lado-cara, Figura 1.12, aunque también se conocen una amplia variedad de tipos de intermediarios. A continuación, se abordará solamente el más común que es el lado-cara.

- Lado-Cara. - Son formas débiles de puentes de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno deficientes de electrones de un anillo aromático y la densidad de la nube electrónica de otro anillo. Estrictamente, este tipo de interacción no puede ser referida como la interacción apilada π - π , debido a que no existe apilamiento de las nubes electrónicas de los anillos aromáticos.

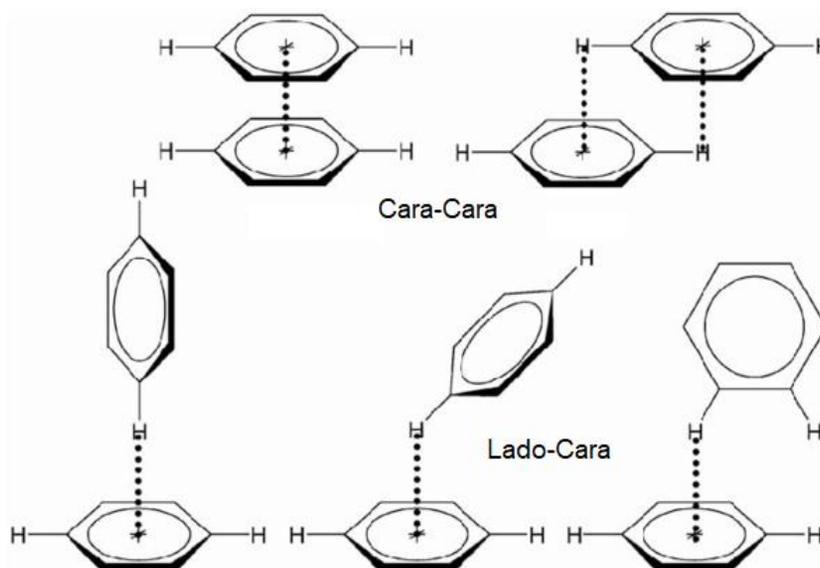


Figura 1.12 Interacciones π - π .

En 1990, Sanders y Hunters ^[52] propusieron y desarrollaron una serie de reglas simples que se aplican a sistemas aromáticos apilados, con las últimas tres aplicables a sistemas polarizados (por ejemplo, debido a la presencia de sustituyentes):

1. Repulsiones π - π predominan en el apilamiento alineado cara-cara
2. Atracciones π - π predominan en geometría lado-cara (geometría en T)
3. Atracciones π - σ predominan el apilamiento de geometrías cara-cara con desplazamiento
4. Interacciones carga-carga predominan entre átomos altamente cargados
5. Una interacción favorable con un sitio neutro o débilmente polarizado requiere la siguiente polarización π :
 - a) Un átomo deficiente de electrones π en la geometría cara-cara
 - b) Un átomo deficiente de electrones en uno de los sistemas aromáticos en la geometría lado-cara
 - c) Un átomo abundante de electrones π en uno de los sistemas aromáticos en la geometría lado-cara
6. Una interacción favorable de un sitio neutro o débilmente polarizado requiere al menos de una de las siguientes polarizaciones σ :
 - a) Un átomo cargado positivamente en la geometría cara-cara
 - b) Un átomo cargado positivamente en uno de los sistemas aromáticos en la geometría lado-cara
 - c) Un átomo cargado negativamente en uno de los sistemas aromáticos en la geometría lado-cara

En la Figura 1.13 se muestra una representación de las reglas anteriormente mencionadas (reglas 1-3).

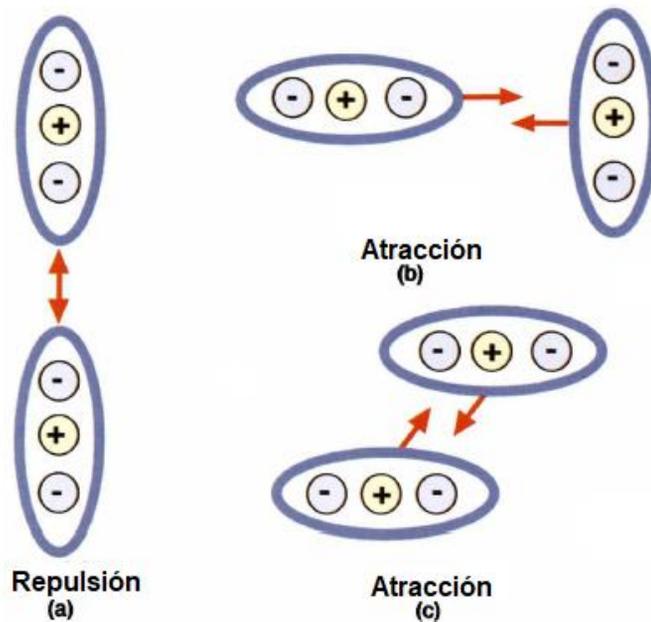


Figura 1.13 Reglas de Sanders y Hunter de las interacciones entre los átomos- π idealizados (reglas 1-3): a) en la interacción cara-cara la repulsión domina; b) atracción π - σ domina en interacción en T; c) así como un desplazamiento en la geometría de apilamiento π .

2.5.4 Puentes de hidrógeno

Los puentes de hidrógeno pueden ser considerados un tipo especial de interacción electrostática. El término puente de hidrógeno fue acuñado en 1920 para ayudar a describir la estructura interna del agua. Sin embargo, desde ese momento, el significado preciso del término ha sido sujeto de cambios; así de difícil ha sido definir una manera que satisfaga todo lo que involucra este enlace.

Una simple descripción que da Brown ^[129] de este tipo de fuerza dipolo-dipolo se da cuando el extremo positivo de uno de los dipolos es un átomo de hidrógeno unido a oxígeno o nitrógeno (átomos de alta electronegatividad) y el extremo negativo del otro dipolo es un átomo de oxígeno o nitrógeno, la interacción atractiva entre dipolos es particularmente fuerte. Pimentel y McClean ^[54] definieron el puente de hidrógeno como:

Un puente de hidrógeno puede existir entre un grupo funcional A-H y un átomo o grupo de átomos B en la misma o diferente molécula cuando:

- a) *Exista evidencia de la formación del enlace (asociación o quelación)*
- b) *Exista evidencia de que este nuevo enlace conectado A-H y B-H específicamente involucre al átomo de hidrógeno ya enlazado a A.*

Ambos átomos, donador (A) y receptor (B) tienen carácter electronegativo, con el protón involucrado en el puente de hidrógeno empezará a compartir entre los pares de electrones en A y B.

Los puentes de hidrógeno pueden variar su fuerza desde muy débiles hasta ser muy fuertes (la mayoría de ellas direccionadas) comparada con el resto de las interacciones intermoleculares mencionadas. Las técnicas espectroscópicas como las herramientas estructurales, incluyendo IR, RMN, la difracción de rayos X o de neutrones han sido ampliamente usadas para investigar este tipo de enlace; el rango y diversidad de los tipos de este enlace ha aumentado constantemente con el tiempo. Los arreglos más comunes de este tipo de enlace pueden ser descritos de manera simple como: bifurcados, trifurcados, puenteo o cíclico, tal como lo muestra la Figura 1.14.

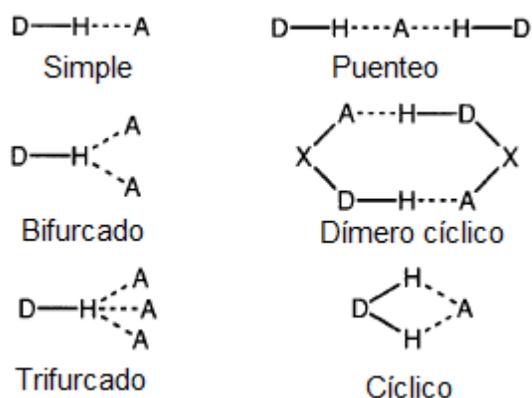


Figura 1.14 Arreglos comunes de los tipos de puente de hidrógeno.

Los grupos donantes de enlaces de hidrógeno más comunes son N-H, O-H, S-H, P-H, F-H, Cl-H, Br-H y I-H mientras que los grupos receptores incluyen N, O, P, S, F, Cl, Br y I así también alquenos, alquinos, nubes π de compuestos aromáticos y metales de transición; los grupos receptores se caracterizan por estar asociados con áreas significativas de densidades de electrones.

Otro tipo de enlace puente de hidrógeno involucra las interacciones faciales π este tipo se ilustra en la Figura 1.15. Como una aproximación, tales arreglos pueden ser considerados para tener una relación tanto con un enlace de hidrógeno donante-receptor clásico como una interacción π - π .

Estas interacciones tienden a ser bastante débiles (1-5 kJ/mol). Sin embargo, a menudo actúan de manera cooperativa con otras interacciones intermoleculares que, por ejemplo, ayudan a dictar una orientación dentro de una arquitectura supramolecular dada.

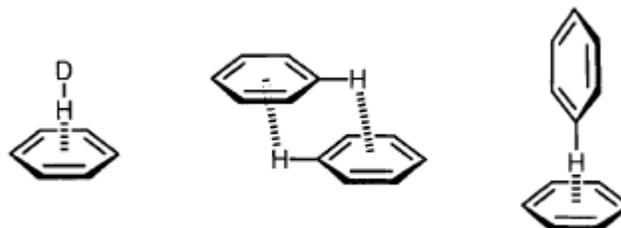


Figura 1.15 Enlace débil de hidrógeno, interacciones faciales π .

Una de las características únicas del puente de hidrógeno en el autoensamblaje molecular, es que proporciona estabilidad y direccionalidad al momento de autoensamblarse. Esto provoca que las estructuras sean formadas con una variedad de morfologías y funcionalidades importantes. Esta es la clave para la gelificación de muchas moléculas orgánicas ^[54].

Los intervalos típicos de energía de las principales interacciones moleculares que intervienen en la formación de los geles son presentados en la Tabla 1.2 ^[55].

Tabla 1.2 Energía asociada al establecimiento de interacciones moleculares

Interacción	Energía (kJ/mol)
Ion – ion	400 – 4000
Ion – dipolo	50 – 500
Puente de hidrógeno	10 – 200
Interacciones $\pi - \pi$	0 – 50
Dipolo – dipolo	5 – 25
Van der Waals	0.05 – 40

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1. Metodología

En este capítulo, se describen las actividades que se realizaron para la obtención de los organogeladores. La síntesis consiste en el desarrollo de cinco moléculas. Se sintetizaron a partir de análogos n-alkil 4-hidroxibenzoato, la N- hexil, 11-bromoundecamida y el acoplamiento de la cadena de amida en el grupo hidroxilo mediante la reacción de Williamson.

En la Tabla 2.1 se muestran los nombres de cada molécula, las respectivas claves de identificación que corresponden a cada oligómero, así como las estructuras sintetizadas y el nombre de la molécula que se utilizara en este trabajo de investigación.

Tabla 2.1 Código de nomenclatura, nombre IUPAC y estructura de los compuestos sintetizados

Clave	Nombre	Estructura
BA 11,6	<ul style="list-style-type: none"> Bromoamida N-hexil, 11-bromoundecamida 	
OAM2	<ul style="list-style-type: none"> Oligoamida de etilo Etil-4-(N-hexil, 11-oxaundecilcarbamoíl) benzoato 	
OAM5	<ul style="list-style-type: none"> Oligoamida de pentilo Pentil-4-(N-hexil, 11-oxaundecilcarbamoíl) benzoato 	
OAM6	<ul style="list-style-type: none"> Oligoamida de hexilo Hexil-4-(N-hexil, 11-oxaundecilcarbamoíl) benzoato 	
OAM8	<ul style="list-style-type: none"> Oligoamida de octilo Octil-4-(N-hexil, 11-oxaundecilcarbamoíl) benzoato 	

2.1.1. Síntesis de la N-hexil, 11-bromoundecamida

La síntesis de la amida se llevó a cabo reaccionando el ácido 11-bromoundecanoico con la 1-hexanamina en diclorometano como medio de reacción, utilizando EDCI (N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida) y HBOt (1-hidroxibenzotriazol) para prevenir reacciones laterales y aumentar el rendimiento de la amida ^[56].

Para llevar a cabo esta reacción se preparó una solución de ácido 11-bromoundecanoico (4.827 g, 18.84 mmol), EDCI (5.0037 g, 26.1 mmol), HBOt (4.0953 g, 30.3 mmol), 1-hexanamina (3.0473 g, 30.11 mmol), todos los reactivos se disolvieron en diclorometano (70 ml). La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte, dejándola reaccionar 2 h con agitación de 600 rpm y constante a una temperatura de 0 °C en un baño de hielo. Al término de la reacción, el contenido se retiró del baño y se dejó agitando a temperatura ambiente por 24 h. El producto de la reacción se neutralizó con una solución al 10 % peso de bicarbonato de sodio (NaHCO₃), la fase orgánica se decantó y se dejó secar a temperatura ambiente por tres días. Una vez seco totalmente el producto, se disolvió en una solución de acetato de etilo y hexano en una relación (1:1) v/v, y se purificó a través de lavados de 25 ml con la misma solución en una columna en sílica gel. Después de este proceso se dejó secar a temperatura ambiente hasta que se evapore todo el solvente. En la Figura 2.1 se muestra el aspecto final de ella, cuya apariencia fue de forma cristalina parecidos a erizos de mar (animal marino de forma redonda cuyas extensiones son agujas alargadas), extendiéndose desde los bordes del recipiente hasta llegar un límite donde cambio de apariencia a unos puntos circulares de color amarillento.



Figura 2.1 Aspecto final de la amida después del proceso de purificación.

En la Figura 2.2 se representa la reacción global correspondiente a esta síntesis.

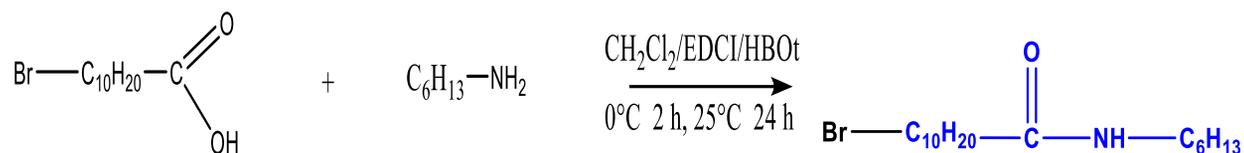


Figura 2.2 Esquema de reacción de N-hexil, 11-bromoundecamida.

Los reactivos empleados en la síntesis previamente descrita fueron: ácido 11-bromoundecanoico (Sigma-Aldrich, 95%), 1-hexanamina (Sigma-Aldrich, 99%), diclorometano (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$), EDCI (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), HOBt (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), NaHCO_3 (BDH, 99.7-100%), acetato de etilo (J. T. Baker, $\geq 99.5\%$), n-hexano (Sigma-Aldrich, 99%), sílica gel (Sigma-Aldrich, grado alta pureza).

2.1.2. Síntesis de los organogeladores tipo monoamida

Los organogeladores son sintetizados por el método de Williamson una vez que se obtiene el precursor de la bromoamida. La metodología se llevó a cabo a la escala de 1 g, la cual consistió en disolver 1 equivalente del 4-hidroxibenzoato de alquilo por cada 2.05 equivalentes de la bromoamida y 0.2 equivalentes de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) en dimetilformamida (DMF). Esta mezcla se trató con 2.5 equivalentes de K_2CO_3 con agitación a 650 rpm bajo una atmósfera inerte a 60 °C durante 10 h. Al término de la reacción, se vertió la mezcla reactiva en agua desionizada fría y se ajustó el pH entre un valor entre 1 y 2 con una solución de ácido clorhídrico al 10 %. Posteriormente se filtró en un embudo de filtración Buchner de vidrio de borosilicato con frita fina con o sin vacío para obtener un polvo muy fino. Finalmente se dejó en un desecador para la pérdida de humedad aproximadamente de 1-2 semanas, posteriormente se llevó a un análisis de RMN de H^1 si aparecía la señal de la DMF a 2.88 y 2.89 ppm ^[57] se procedió nuevamente a repetir los lavados con agua desionizada fría y se dejó secar en el cristizador, si la señal persistía, se recrystalizó en acetonitrilo ^[58], todo el proceso anteriormente mencionado se aprecia tal como lo muestra la Figura 2.4.

En la Figura 2.3 se muestra la reacción mencionada anteriormente.

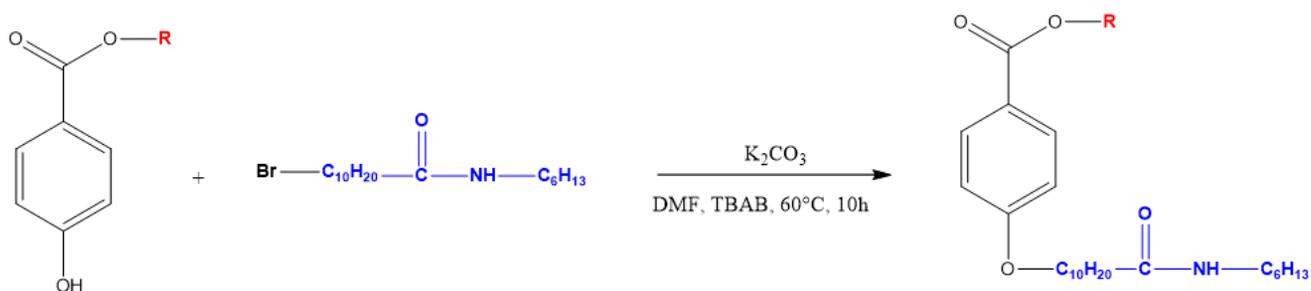


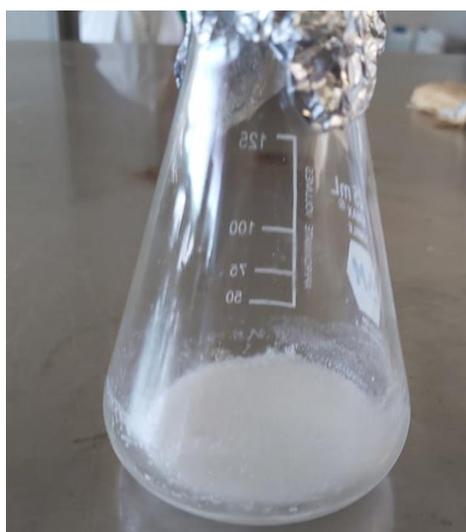
Figura 2.3 Esquema de la síntesis de los organogeladores *monoamida*, donde $R = C_2H_5, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_8H_{17}$.



(a)

(b)

(c)



(d)

Figura 2.4 Proceso de obtención de las monoamidas: (a) Síntesis en medio inerte, (b) acidificación de la mezcla, (c) filtración y (d) (opcional) cristalización, de acuerdo con la metodología citada.

Los reactivos empleados en la síntesis previamente descrita fueron: 4-hidroxibenzoato de etilo, pentilo, hexilo, octilo (AlfaAesar, 98%) K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 98%), TBAB (Sigma-Aldrich, 99%), DMF (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$), acetonitrilo (Sigma-Aldrich, 99.8%).

2.2. Pruebas de gelificación

Para verificar la formación de los organogeles, las oligoamidas fueron evaluadas en diversos solventes polares y no polares. Primeramente, se diluyó la oligoamida en el solvente y se elevó la temperatura hasta que se disolviera la mezcla en un baño térmico agitando la mezcla hasta observar una disolución completa. Inmediatamente, se dejó enfriar a temperatura ambiente sin perturbaciones. Después de este proceso, se clasificó el estado de los sistemas organogelador-solvente en alguna de las siguientes categorías: insoluble (I), soluble (S), precipitado (P) y gel (G).

Las concentraciones de los organogeles se comenzaron con 5 % w/v, posteriormente se realizó la prueba del vial invertido, la cual consiste en voltear el vial que contiene el gel y observar que este no fluya hacia el fondo, y se encontró la concentración mínima de gelificación (CGC), disminuyendo la concentración patrón de 5 % w/v hasta que la mínima cantidad de organogelador no formara el gel.

En la Tabla 2.5 se presentan los 11 solventes que intervienen en las pruebas de gelificación. Los nombres claves de los solventes utilizados son los siguientes: Agua (H_2O), Diclorometano (CH_2Cl_2), Acetonitrilo (CH_3CN), Hexano (C_6H_{14}), Tolueno (C_7H_8), Etanol (C_2H_5OH), Ciclohexano (C_6H_{12}), Trans-Decalina ($C_{10}H_{18}$), Diésel (DI), Gasolina Magna (GM), Gasolina Premium (GP).

La selección de los solventes considerados en las pruebas de gelificación se dio debido a una revisión bibliográfica donde se observó que la mayoría de los solventes utilizados son polares hasta no polares, ya que la oligoamida contiene parte hidrofóbica que es el anillo bencénico, la longitud de las cadenas éster y el grupo amida cuya afinidad por compuestos no polares se presenta en la mayoría de los solventes y una parte hidrofílica que es el grupo éster y amida que tienen compatibilidad con compuestos polares afines.

Tabla 2.2 Pruebas de gelificación al 5% w/v a temperatura ambiente

Organogelador	Solvente	Organogelador	Solvente
OAM2	OAM2-H ₂ O	OAM5	OAM5-H ₂ O
	OAM2-CH ₂ Cl ₂		OAM5-CH ₂ Cl ₂
	OAM2-CH ₃ CN		OAM5-CH ₃ CN
	OAM2-C ₆ H ₁₄		OAM5-C ₆ H ₁₄
	OAM2-C ₇ H ₈		OAM5-C ₇ H ₈
	OAM2-C ₂ H ₅ OH		OAM5-C ₂ H ₅ OH
	OAM2-C ₆ H ₁₂		OAM5-C ₆ H ₁₂
	OAM2-C ₁₀ H ₁₈		OAM5-C ₁₀ H ₁₈
	OAM2-DI		OAM5-DI
	OAM2-GM		OAM5-GM
	OAM2-GP		OAM5-GP
OAM6	OAM6-H ₂ O	OAM8	OAM8-H ₂ O
	OAM6-CH ₂ Cl ₂		OAM8-CH ₂ Cl ₂
	OAM6-CH ₃ CN		OAM8-CH ₃ CN
	OAM6-C ₆ H ₁₄		OAM8-C ₆ H ₁₄
	OAM6-C ₇ H ₈		OAM8-C ₇ H ₈
	OAM6-C ₂ H ₅ OH		OAM8-C ₂ H ₅ OH
	OAM6-C ₆ H ₁₂		OAM8-C ₆ H ₁₂
	OAM6-C ₁₀ H ₁₈		OAM8-C ₁₀ H ₁₈
	OAM6-DI		OAM8-DI
	OAM6-GM		OAM8-GM
	OAM6-GP		OAM8-GP

2.3. Pruebas de gelificación de fase selectiva

De los organogeladores que gelificaron en los solventes no polares, se realizaron las pruebas para verificar si el organogelador era capaz de gelificar en sistemas bifásicos combustible-agua.

Esto consistió en hacer una mezcla agua-combustible con una relación 1:1 con 45 mg de cada organogelador, esta cantidad fue la inicial, pero en el transcurso de estas pruebas se modificó esta cantidad, la razón la cual se tomó la cantidad inicial fue debido a que es la cantidad que se reporta en la literatura ^[23-25], se aplicó una agitación de 650 rpm en un tiempo de 10 min.

Posteriormente de los 10 min se realizó la prueba del vial invertido para corroborar si el gel se formó en la parte superior y en el fondo se quedó el agua.

2.4. Recuperación de combustibles

Para este experimento se formó un sistema bifásico con el diésel con las cantidades de agua-combustible con una relación (1:1) en volumen con 30 mg del mejor organogelador en un cristalizador, una vez formado el sistema bifásico, el gel formado se recogió con una espátula y el agua remanente se analizó por espectroscopía UV-Vis para determinar el porcentaje de remoción.

2.5 Técnicas de caracterización

2.5.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (FT-IR) es una de las dos técnicas más importantes para determinar la estructura de las moléculas orgánicas. Esta provee una manera rápida y efectiva de identificar la presencia o ausencia de los grupos funcionales. Cuando la energía infrarroja pasa a través de la muestra de un compuesto orgánico, sus bandas de absorción son observadas ^[59].

En el presente trabajo de investigación se utilizó la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) para la verificación de los grupos funcionales de los compuestos sintetizados, a través de la detección de las bandas de absorción características.

Adicionalmente, se efectuó un estudio de FT-IR a las moléculas OAM6 y OAM8 en el estado sólido y xerogel para identificar las interacciones moleculares causantes del proceso de gelificación.

Para llevar a cabo las anteriores identificaciones se realizó en un equipo un FT-IR Perkin Elmer Spectrum 100 empleando un accesorio de reflexión total atenuada (ATR), con una resolución espectral de 4 cm^{-1} con 16 escaneos.

2.5.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es la técnica más poderosa y la más utilizada para la determinación de la estructura disponible para los químicos orgánicos. Proporciona la mayor información sobre la estructura molecular, y, en algunos casos, la estructura de un compuesto, ya sea en forma líquida o sólida puede determinarse por espectroscopia de RMN. En la práctica, las estructuras de moléculas complejas se determinan mediante una combinación de técnicas que incluyen la espectroscopia de RMN e infrarroja (IR) y la espectrometría de masas.

Esta técnica implica el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y los núcleos de los átomos. Una amplia variedad de núcleos puede ser estudiada utilizando espectroscopía de RMN, como ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P . En la práctica, la espectroscopia de RMN ^1H y la de ^{13}C son las más utilizadas, porque el hidrógeno y el carbono son los componentes

principales de los compuestos orgánicos. Además, proporciona información acerca de cómo están conectados entre sí los átomos de carbono e hidrógeno individuales en una molécula. Esta información nos permite determinar el esqueleto de carbono-hidrógeno de un compuesto, muy similar a la forma en que pueden ensamblarse las piezas de un rompecabezas para formar una imagen^[60].

Con el fin de confirmar la estructura química y pureza de los compuestos obtenidos mediante las síntesis que se llevaron a cabo en este proyecto, se empleó un equipo RMN Ascend 400 de Consola Bruker Avance III con una intensidad de campo magnético de 400 MHz para el experimento de ^1H y de 100 MHz para el experimento de ^{13}C . El tamaño de la muestra es de aproximadamente 15 mg de compuesto sólido disueltos en cloroformo deuterado (cloroformo-d o CDCl_3) marca Aldrich con 1 % en volumen de tetrametilsilano (TMS).

2.5.3 Temperatura de fusión

El punto de fusión, o más correctamente el intervalo de fusión de un compuesto orgánico cristalino es determinado por la intensidad de las fuerzas intermoleculares entre las moléculas, las cuales son puente de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, las interacciones de Van der Waals y π - π . Estas fuerzas sostienen a las moléculas juntas en una matriz cristalina ordenada y deben ser superadas para que las moléculas entren a la fase líquida que es menos ordenada. La polaridad, gran área de superficie molecular y alta simetría molecular están asociadas con mayores fuerzas intermoleculares y mayores puntos de fusión.

El punto de fusión es generalmente reproducible para un compuesto. Relativamente los compuestos puros normalmente se derriten en un rango estrecho de temperatura de 0.5 °C-2 °C, mientras que las sustancias impuras a menudo se derriten en un rango mayor. Agregar mayores cantidades de impurezas generalmente causan un mayor efecto en el punto de fusión^[61].

La medición de los intervalos de la temperatura de fusión para los compuestos sintetizados para este proyecto se realizó en un fusiómetro Fisher-Johns. El procedimiento consistió en determinar de forma preliminar un valor de temperatura de fusión, para lo cual se depositó una muestra de 30 mg sobre la placa de calentamiento del fusiómetro, utilizó una rampa de calentamiento de 20 °C/min, hasta observar la fusión del sólido. La rampa de calentamiento se controló realizando ensayos en el equipo hasta alcanzar estabilidad en la razón deseada de aumento de la temperatura

que fue de 30 °C/min para OAM2 y el resto de 40 °C/min. Posteriormente, se apagó el calentamiento para permitir que la temperatura del equipo se enfriara. Entonces se introdujo una segunda y tercera muestra para medir con mayor precisión la temperatura de fusión y se registró como límite inferior del intervalo la temperatura en que se observó la formación de la primera gota de líquido entre la muestra sólida, y como extremo superior del mismo, la temperatura requerida para que la totalidad de la masa se convirtiera en un líquido claro.

2.5.4 Diagramas de Fase

La temperatura de transición de fase gel-sol (T_{GS}) es el valor de temperatura sobre el cual un gel pierde su integridad estructural. Esta temperatura depende de la estructura del organogelador, de la naturaleza del disolvente y de la concentración del organogelador en el disolvente^[128].

El diagrama de fases consiste en una gráfica de T_{GS} contra la concentración de los organogeladores, que exhiben la frontera entre las regiones de preponderancia de las fases sol (solución) y gel, así como los límites de cualquier otra multifase o región líquida cristalina que están presentes en los sistemas analizados^[62].

La construcción de los diagramas de fase de los materiales sintetizados en este trabajo se llevó a cabo mediante la técnica del “vial invertido”. El experimento consistió en disolver la cantidad necesaria de organogelador en 0.5 ml de solvente dentro de un vial de vidrio de 10 mm de diámetro, con tapa roscada de 9 mm, posteriormente se sometió a calentamiento hasta observar la disolución total de la molécula en el solvente y posteriormente se enfrió con la finalidad de observar nuevamente el gel. Se inició con una concentración del 5% w/v. Luego se colocó el gel en un baño maría con calentamiento, la temperatura inicial experimental a temperatura ambiente (25 °C) y se trabajó con incrementos de 5 °C; este procedimiento se realizó por triplicado para cada organogelador en intervalos de concentración de 1% hasta encontrar la temperatura a la cual el gel ya no era capaz de resistir su propio peso a la inversión; dicha temperatura se asoció a cada concentración del organogel en cuestión como su temperatura de transición gel-sol, y su representación gráfica consistió en los diagramas de fase.

2.5.5 Espectroscopia ultravioleta y visible (UV/vis)

La espectroscopia ultravioleta y visible (UV/Vis) proporciona información acerca de compuestos que tienen enlaces dobles conjugados. La luz ultravioleta y la luz visible tienen justo la energía adecuada para causar una transición electrónica en una molécula, esto es, para promover a un electrón desde un orbital molecular a otro de mayor energía. Dependiendo de la energía necesaria para efectuar la transición electrónica, una molécula absorberá luz ultravioleta o luz visible. Si absorbe luz ultravioleta, se obtiene un espectro UV; si absorbe luz visible, se obtiene un espectro visible. La luz ultravioleta es radiación electromagnética con longitudes de onda que van de 180 a 400 nm; la luz visible tiene longitudes de onda que van de 400 a 780 nm.

La luz UV es de mayor energía que la luz visible; mientras menor es la longitud de onda, la energía es mayor. La luz UV y la luz visible causan transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$; las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ tiene mayor absorptividad molar ^[63].

Se utilizó una celda de cuarzo de 10 mm de ancho en un espectrofotómetro UV-vis Cintra 303 GBC, con la finalidad de observar los desplazamientos de las señales correspondientes a los anillos bencénicos o interacciones π - π de los compuestos sintetizados para corroborar que estas fuerzas como parte del autoensamblamiento de los geles a una concentración de 1 % w/v. Este mismo equipo fue utilizado para verificar la disminución de las señales del diésel después de la remoción de la prueba bifásica.

2.5.6 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es una poderosa herramienta ampliamente usada en la caracterización de materiales que poseen una estructura cristalográfica definida. El fenómeno de difracción se basa en la interacción entre los rayos X y el conjunto de átomos dispuestos en un arreglo ordenado (cristales) ^[64].

Mediante esta técnica se analizaron los materiales estudiados en el rango de 5° a 50° en la escala 2θ en el equipo Bruker d8 Advanced con el software EVA. Esta técnica permitió confirmar la presencia de las interacciones moleculares tanto en el estado sólido de las moléculas, así como sus respectivos xerogeles.

2.5.7 Análisis Reológico

Los geles pueden ser idealmente explorados usando métodos reológicos, las relaciones y magnitudes de módulos de elasticidad G' y pérdida G'' son determinados bajo esfuerzo oscilatorio. El módulo de elasticidad G' indica la habilidad del material deformado para recuperar su forma, mientras que el módulo de pérdida G'' representa la habilidad del material a fluir bajo un esfuerzo. Para un gel, el módulo de elasticidad debería ser independiente de la frecuencia oscilatoria y G' debería exceder G'' por un orden de magnitud. La medida de la viscosidad también provee un método útil para la comparación de materiales en fase gel en una forma cuantitativa y la generación de relaciones estructura-actividad.

Los barridos de frecuencia son pruebas oscilatorias que se llevan a cabo a frecuencia variable, manteniendo la amplitud y temperatura a un valor constante. Generalmente se utilizan para investigar el comportamiento de corte dependiente del tiempo, debido a que la frecuencia es el valor inverso del tiempo. El comportamiento de corte a corto plazo se simula a un movimiento rápido (altas frecuencias) y el comportamiento a largo plazo se simula por movimiento lento (bajas frecuencias) para el estudio ^[65].

Para el estudio reológico de los geles se utilizó un reómetro MCR301 de Anton Parr y se utilizó el software Rheoplus, con un sistema de platos paralelos de 25 mm y se llevó a cabo dos temperaturas a 25 y 35°C utilizando un barrido de frecuencias de 0.1 a 100 Hz con 25 puntos para observar su comportamiento.

Asimismo, se llevó a cabo un barrido de esfuerzos de 1 a 300 Pa para comprobar la resistencia de los organogeladores. Estos se llevaron a una concentración de 1.5 % w/v en los solventes de decahidronaftaleno y diésel.

CAPÍTULO 3

DISCUSIÓN DE

RESULTADOS

3.1 Síntesis de los compuestos

Terminando el proceso de reacción, las moléculas se purificaron y secaron. En la Tabla 3.1 se muestran los rendimientos promedios de las reacciones efectuadas. Dicho rendimiento se calculó en base a 2 g de muestra deseada teóricamente.

Tabla 3.1 Rendimiento de las reacciones respecto a la masa esperada del producto principal

Compuesto	Rendimiento (% R)
OAM2	67.33 %
OAM5	75.5%
OAM6	78.3%
OAM8	79.7%

De la Tabla 3.1 se observó que el rendimiento más bajo corresponde a la molécula OAM2. Cabe mencionar que los rendimientos del resto de los productos mejoraron considerablemente debido a que estos no se sometieron a un proceso de purificación de cristalización debido a que, como se mostrará en los resultados de las pruebas de RMN de H^1 y ^{13}C , FTIR y temperatura de fusión, que en conjunto proporcionaron una idea más concluyente, la pureza de estos compuestos fue aceptable desde la etapa final de la reacción, la cual consistió simplemente dejándolos en un desecador para eliminar la humedad.

Los porcentajes de rendimiento mostrados en la Tabla 3.1 pueden ser comparados con otros investigadores que reportaron en literatura de compuestos sintetizados por la reacción de Williamson. Por ejemplo, Gosh y col. (2008) ^[66] reportaron la síntesis de compuestos derivados de las bisamidas de perileno con grupos alcoxi desde el n-C8, n-C12, isómeros del hexilo, pentilo y octilo llegando a un rendimiento global del 40-55 %. Por su parte Shibatomi y col. (2015) ^[67] sintetizaron derivados β -ésteres funcionalizados con fenóxidos, purificados en columnas cromatográficas reportando rendimientos del 93%, 91%, 85 %, 80 %, 76 %, 57 % dando en los tres últimos compuestos un rendimiento similar al obtenido debido a que los sustituyentes con

grupos polares tales como 1-oxobutanoato, 3-oxo-fenoxi-5-fenilpentanoato, etc, tienen todos ellos un peso molecular alto. Schoenmakers y col. (2021) ^[68] sintetizaron una serie de derivados del 1,3,5-tricarboxaamidas benceno con sustituyentes éteres de longitud de cadena considerable desde C25, C26, C27, C40 con sustituyentes tales como los grupos fenilos, amino, isofatamida, azida, ácido carboxílico, estos fueron purificados en columnas cromatográficas obteniendo rendimientos del 81 %, 55 %, 47 %, 41 %, 31 %, 26 %. Con base en las investigaciones antes mencionadas, el rendimiento obtenido de los productos fue exitoso ya que no se necesitó de alguna técnica de purificación adicional, a excepción de OAM2 que se purificó mediante la recristalización.

Todos los productos se obtuvieron en forma de sólidos finos de color blanquecino, como lo ilustra la Figura 3.1 (a-d).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.1 Productos sintetizados (a) OAM2, (b) OAM5, (c) OAM6, (d) OAM8

3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Las moléculas que se obtuvieron como productos de las síntesis orgánicas fueron caracterizadas por FTIR con la finalidad de ratificar los grupos funcionales de las moléculas resultantes.

Los grupos característicos de las moléculas sintetizadas OAM2, OAM5, OAM6 y OAM8 se observan en la Figura 3.2.

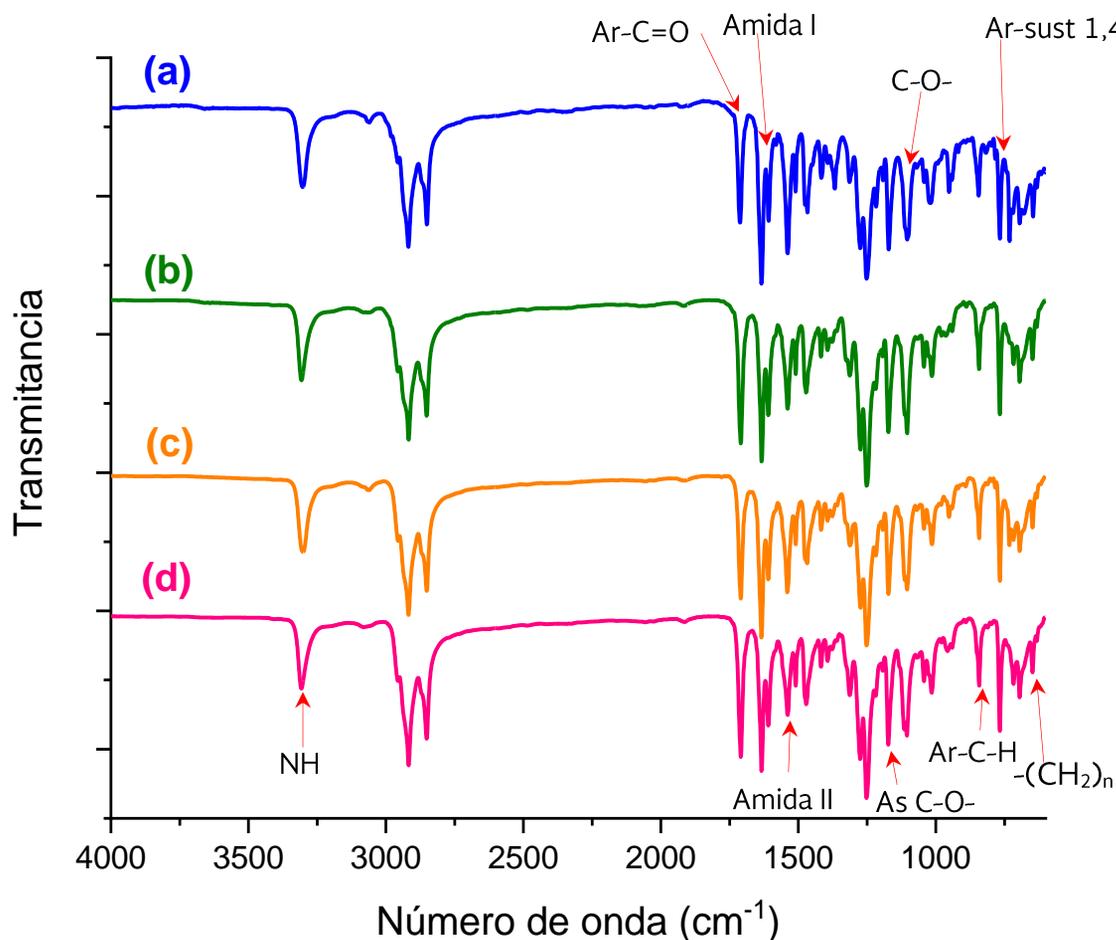


Figura 3.2 Espectros FTIR de (a) OAM2, (b) OAM5, (c) OAM6, (d) OAM8.

Con base Figura 3.2 las bandas características de los organogeladores de absorción de OAM2, OAM5, OAM6 y OAM8 se ubican en: 3302, 3309, 3307 y 3306 cm^{-1} que corresponden al estiramiento del enlace N-H de amidas secundarias. La banda que se detecta a 1710, 1711 y 1708 cm^{-1} se localiza la banda debida al estiramiento del enlace C=O de ésteres aromáticos. Las siguientes dos señales observadas las bandas amida I y amida II ^[69] se sitúan a 1633, 1635, 1660 y 1632 cm^{-1} y 1540 y 1538 cm^{-1} , respectivamente. Las bandas localizadas a 1250, 1249 y 1248 cm^{-1}

y 1015, 1013, 1012 y 1011 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace éter C-O-C y además estas señales corresponden a los éteres en los que uno de los carbonos del enlace pertenece al anillo aromático (ar) y el otro a una cadena alifática. Las dos bandas asociadas del estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-O del éster se observan en 1174, 1172, 1171 y 1170 cm^{-1} y 1108, 1106, 1105 y 1103 cm^{-1} ; las dos bandas características de la flexión fuera del plano de anillos aromáticos 1, 4-disustituídos aparecen a 843, 842 y 841 cm^{-1} y 768 y 767 cm^{-1} . Finalmente se detectó la banda típica de cadenas hidrocarbonadas de longitud mayor a cuatro carbonos, a un número de onda a 696, 694, 693 y 692 cm^{-1} [70].

Cabe destacar que Zapién y col. (2020) [71] publicaron un artículo sobre el autoensamblaje de dos organogeladores monoamida en el cual se incluyeron el reporte de las señales de FTIR de cada uno de los compuestos sintetizados: butil-4-(N-hexil, 11-oxaundecilcarbamoíl) benzoato, cuyas señales son casi idénticas tal como las señales del grupo amida ubicada a 3305 cm^{-1} , las bandas de amida I y II a 1634, 1539 cm^{-1} , el éster aromático a 1172 cm^{-1} , longitud de cadena mayor a cuatro átomos de carbonos a 694 cm^{-1} de los productos sintetizados previamente, pero con la longitud de la cadena alifática del éster más grande.

3.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

3.3.1 Espectroscopía RMN de ^1H

A continuación, se presentan los espectros ^1H RMN de los compuestos, los cuales incluyen la siguiente información: la frecuencia a la que se realizó el experimento, el solvente empleado, el desplazamiento químico de cada señal, su multiplicidad (s: singulete, d: doblete, t: triplete, dt: doble triplete, q: cuartete, m: multiplete), la constante de acoplamiento, el número de protones estimados con el valor de la integral de la señal, la posición del átomo de carbono al que pertenecen los protones, así como el tipo de protones.

El informe del espectro ^1H RMN para el compuesto BA 11,6 presentado en la Figura 3.3, es: $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{BrNO}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ [ppm] 0.88 (q, $J = 5.2$ Hz, 3 H; C1; CH_3), 1.29 (t, $J = 5.2$ Hz, 16 H; C2-4,10-14; CH_2), 1.44 (d, 2 H; C15; $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.48 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 H; C9; $\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2$), 1.61 (m, $J = 7.6$ Hz, 2 H, C5; $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$), 1.85 (dq, $J = 6.0$ Hz, 2 H; C16; BrCH_2CH_2), 2.15 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H; C8; NHCOCH_2), 3.23 (q, $J = 6.2$ Hz, 2 H; C6; CONHCH_2), 3.41 (t, $J = 7.2$ Hz, 2 H; C17; BrCH_2), 5.49 (s, 1 H; NH).

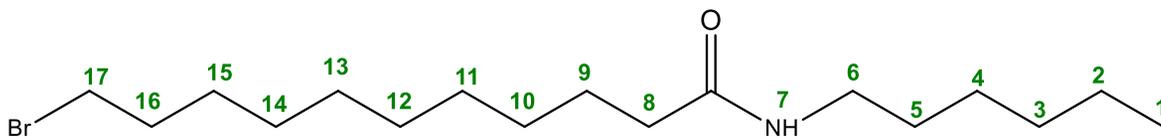
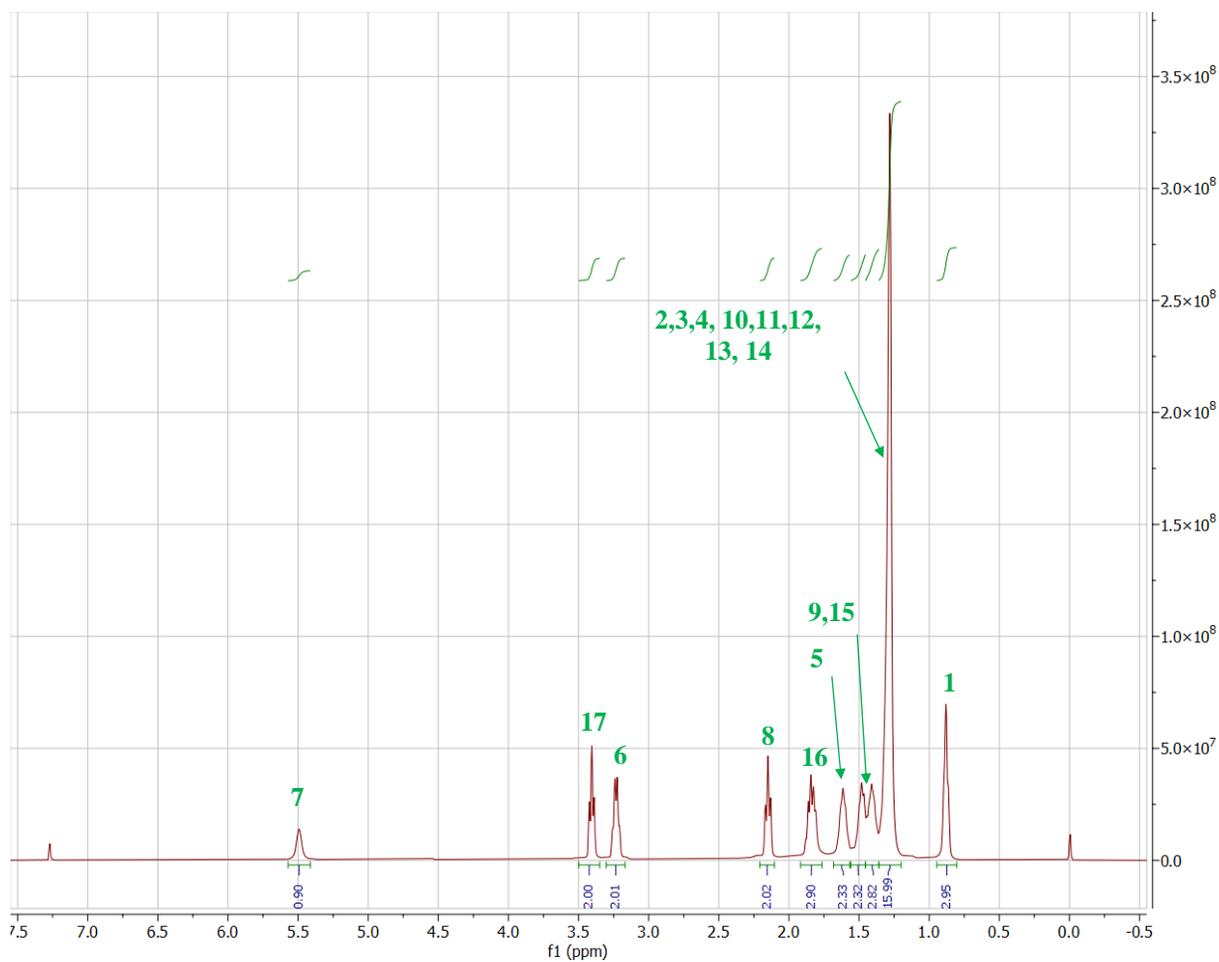


Figura 3.3 Espectro ^1H RMN del compuesto BA 11,6.

El informe del espectro ^1H RMN para el compuesto OAM2, se presenta en la Figura 3.4, es: $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{NO}_4$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ 7.98 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H; C3, 4; $\text{COO}-(\text{Ar})-\text{O}-\text{CCH}$), 6.90 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H; C5, 6; $\text{O}-(\text{Ar})\text{CCH}$), 5.51 (s, 1H; NH), 4.34 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H; C2; COOCH_2), 4.06 – 3.90 (m, 2H; C7; $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2$), 3.23 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H; C18; COOCH_2), 2.17 (d, $J = 15.5$ Hz, 2H; C16; NHCOCH_2), 1.80 (dd, $J = 15.1, 7.6$ Hz, 3H; C1; CH_3), 1.46 (t, $J = 14.5$ Hz, 4H; C19; $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$), 1.37 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H; C9,15; $\text{Ar}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, $\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2$), 1.29 (s, 16H; C1, 10-14, 20-22; CH_2), 0.88 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H; C23; CH_3).

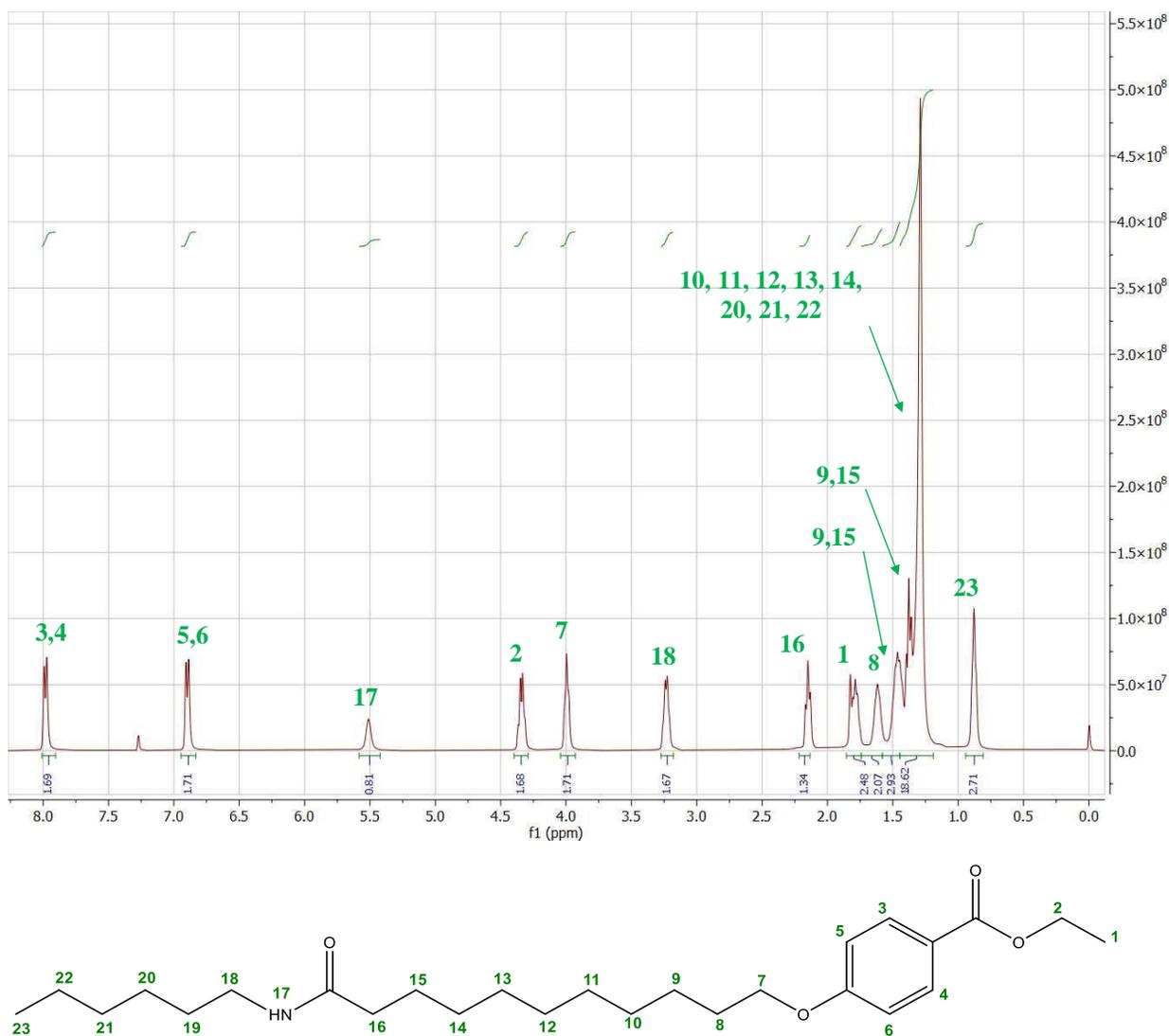


Figura 3.4 Espectro ^1H RMN del compuesto OAM2.

El informe del espectro ^1H RMN para el compuesto OAM5, se presenta en la Figura 3.5, es: $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{NO}_4$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ 8.05 – 7.93 (m, 2H; C6, 7; $\text{COO}(\text{Ar})\text{CCH}$), 6.96 – 6.84 (m, 2H; C8, 9; $\text{O}(\text{Ar})\text{CCH}$), 5.48 (s, 1H; NH), 4.32 – 4.21 (m, 2H; C5; COOCH_2), 4.00 (q, $J = 5.6$ Hz, 2H; C10; Ar-OCH_2), 3.24 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H; C21; CONHCH_2), 2.20 – 2.09 (m, 2H; C19; NHCOCH_2), 1.77 (dt, $J = 13.8, 7.1$ Hz, 4H; C4, 11; $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$, $\text{Ar-OCH}_2\text{CH}_2$), 1.62 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H; C22; $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$), 1.55 – 1.39 (m, 8H; C2,3,12, 18; $\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$, $\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, $\text{Ar-O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, $\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2$), 1.30 (s, 16H; C13-17, 23-25; CH_2), 0.90 (dt, $J = 16.7, 6.3$ Hz, 6H; C1,26; CH_3).

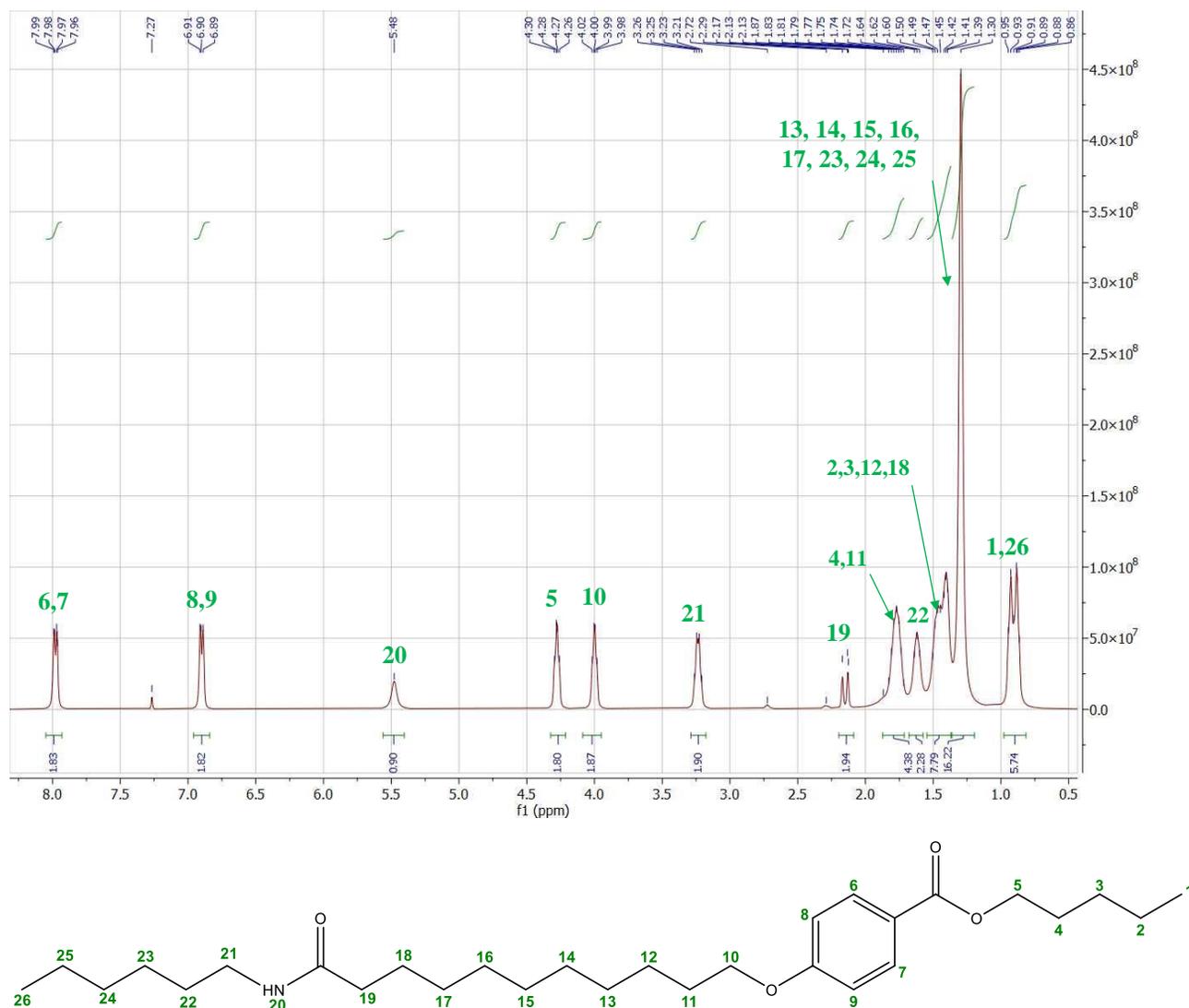


Figura 3.5 Espectro ^1H RMN del compuesto OAM5.

El informe del espectro ^1H RMN para el compuesto OAM6, presentado en la Figura 3.6 es: $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{NO}_4$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ 7.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H; C7, 8; $\text{COO}-(\text{Ar})\text{CCH}$), 6.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H C9, 10; $\text{O}-(\text{Ar})\text{CCH}$), 5.52 (s, 1H; NH), 4.28 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H; C6; COOCH_2), 4.00 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H; C11; Ar-OCH_2), 3.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H; C22; CONHCH_2), 2.19 – 2.11 (m, 2H; C19; NHCOCH_2), δ 1.88 – 1.68 (m, 4H; C5, 12; COOCH_2 , $\text{Ar-OCH}_2\text{CH}_2$), 1.62 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H; C23; $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$), 1.46 (dt, $J = 15.1, 7.5$ Hz, 6H; C3, 14, 19; $\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$; $\text{Ar-O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, $\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2$), 1.31 (d, $J = 15.1$ Hz, 20H; C2, C13-18, 20, 24-26; CH_2), 0.89 (q, $J = 7.1$ Hz, 6H; C1, 27; CH_3).

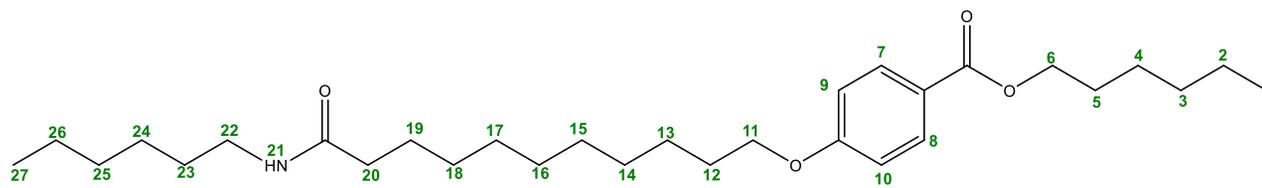
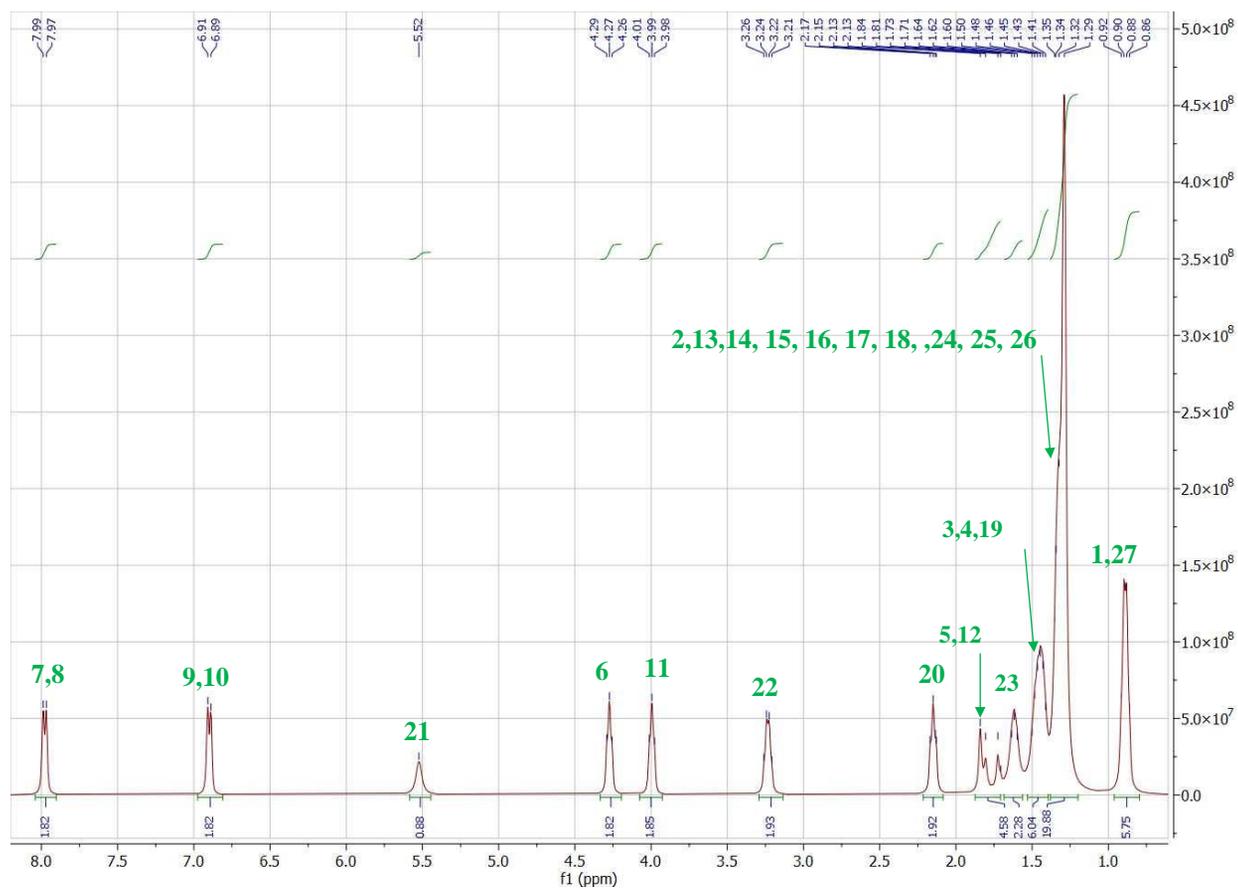


Figura 3.6 Espectro ^1H RMN del compuesto OAM6.

En la Figura 3.7 se presenta el espectro del compuesto OAM8 es: $C_{32}H_{55}NO_4$ (400 MHz, $CDCl_3/TMS$) δ 7.98 (dd, $J = 8.9, 2.5$ Hz, 2H; C9, 10; COO-(Ar)CCH), 6.90 (dd, $J = 8.8, 2.5$ Hz, 2H; C11, 12; O-(Ar)CCH), 5.48 (s, 1H; NH), 4.28 (dt, $J = 8.9, 4.4$ Hz, 2H; C8; COOCH₂), 4.04 – 3.96 (m, 2H; C13; Ar-OCH₂), 3.24 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H; C24; CONHCH₂), 2.19 – 2.11 (m, 2H; C22; NHCOCH₂), 1.77 (dd, $J = 7.6$ Hz, 4H; C6, 7 ; COO(CH₂)₃CH₂, Ar-OCH₂CH₂CH₂), 1.62 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H; C25; CONHCH₂CH₂), 1.46 (dq, $J = 15.2, 7.3$ Hz, 8H; C2, 5, 14, 15; COO(CH₂)₆CH₂, COO(CH₂)₃CH₂, Ar-O(CH₂)₂CH₂, NHCOCH₂CH₂), 1.31 (d, $J = 13.0$ Hz, 22H; C3-4, 16-21, 26-28; CH₂), 0.92 – 0.84 (m, 6H; C1,29; CH₃).

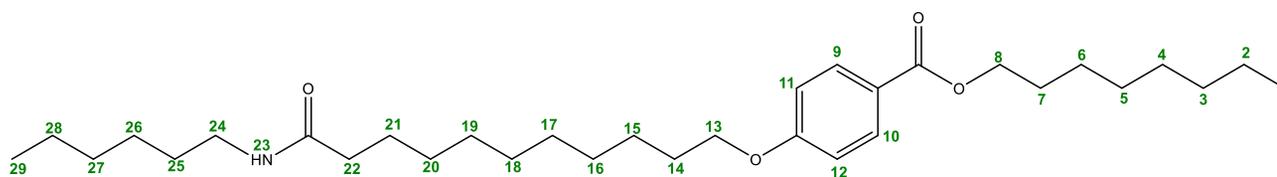
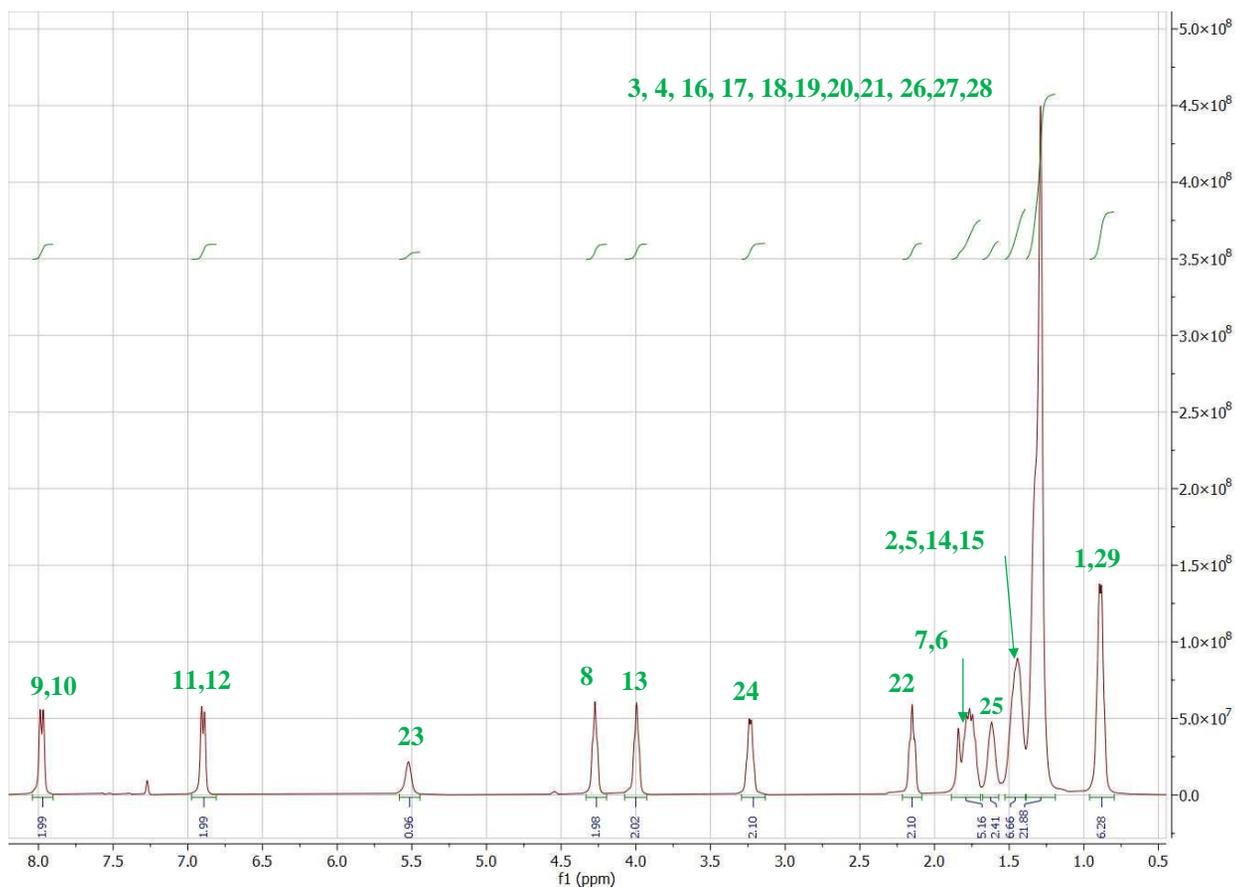


Figura 3.7 Espectro de 1H RMN del compuesto OAM8.

3.3.2 Espectroscopía RMN de ^{13}C

En este apartado se presentan los espectros de ^{13}C de los 5 compuestos sintetizados que contienen los señales, desplazamientos químicos y el número de carbono que corresponden a cada estructura, en todos ellos se observa la señal del solvente utilizado que fue el CDCl_3 . Dado que la región comprendida entre 25 ppm y 30 ppm presenta señales muy cercanas entre sí, generadas por los metilenos correspondientes a las largas cadenas alquílicas alifáticas, se incluye una ampliación de esa zona, con el propósito de distinguir cada señal, la otra opción era incluir la integración de esa área, pero generalmente es muy difícil además se complica al momento de asignar a que carbono le corresponde cada señal ^[72,73].

En seguida se presentan los desplazamientos químicos y el número de carbono que corresponde a cada una de las señales de los 17 átomos de carbono del compuesto BA 11,6 (Figura 3.8). $^{13}\text{CNMR}$ (100 MHz, CDCl_3/TMS) δ [ppm]: 173.11 (C7,NHCO), 39.51 (C6,CONHCH₂), 36.95 (C8, NHCOCH₂), 34.18 (C17, BrCH₂), 32.82 (C16, BrCH₂CH₂), 31.51 (C3, COONH(CH₂)₃CH₂), 29.66 (C5, CONHCH₂CH₂), 29.38 (C15, Br(CH₂)₂CH₂), 29.34 (C14, Br(CH₂)₃CH₂), 29.30 (C12, NHCO(CH₂)₄CH₂), 28.75 (C11, NHCO(CH₂)₃CH₂), 28.16 (C10, NHCO(CH₂)₂CH₂), 26.62 (C9, NHCOCH₂CH₂), 25.85 (C4,CONH(CH₂)₃CH₂), 22.60 (C2,CONH(CH₂)₄CH₂), 14.07 (C1, CONH(CH₂)₄CH₃).

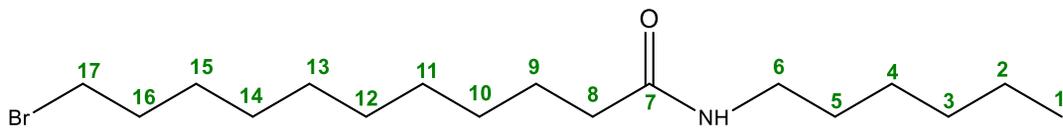
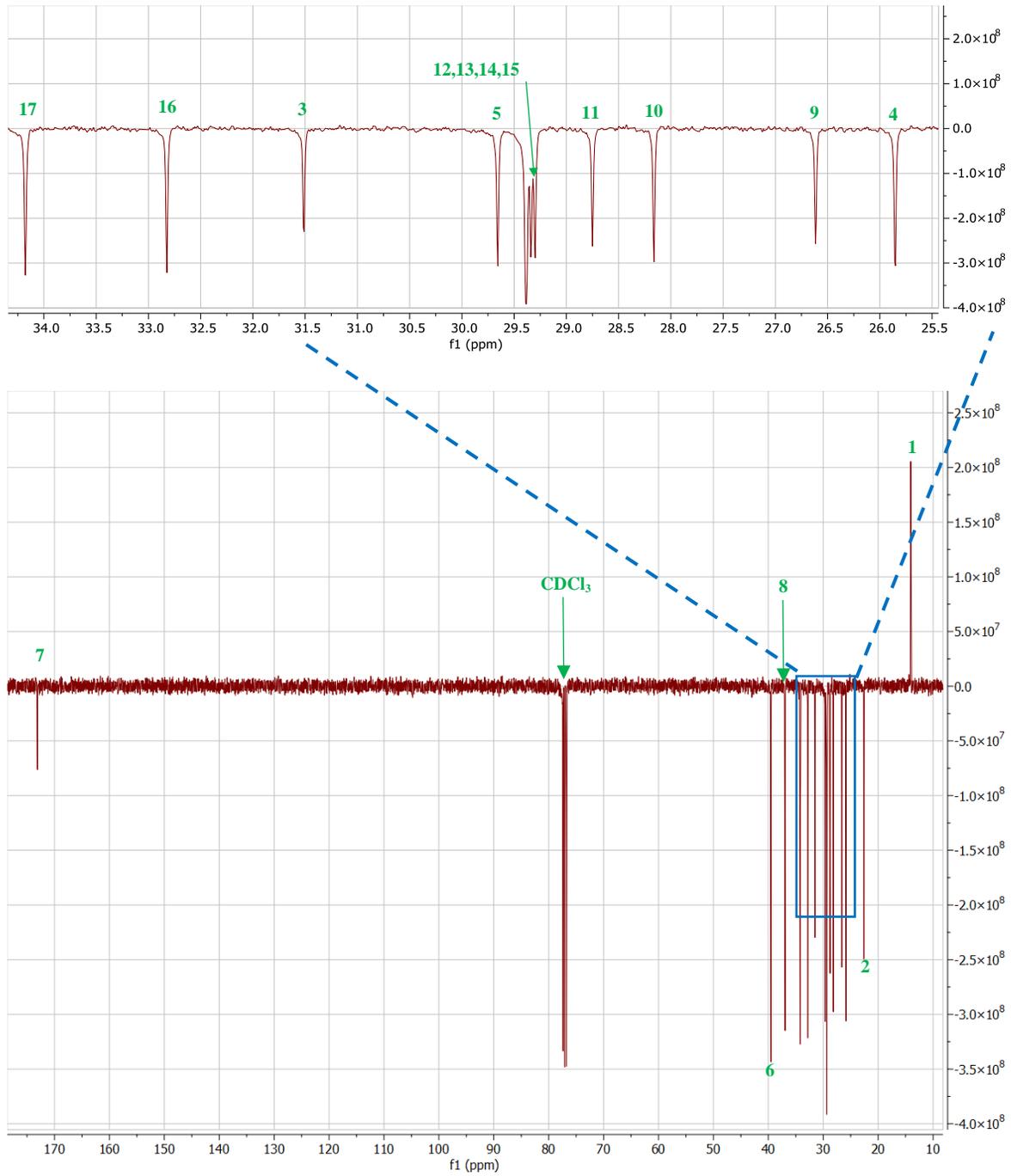


Figura 3.8 Espectro ^{13}C RMN del compuesto BA 11,6.

Las señales de los 26 átomos de carbono del compuesto OAM2 (Figura 3.9) son las siguientes:
 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3/TMS) δ [ppm]: 173.11 (C20, NHCO), 166.52 (C3, COO), 162.87 (C9, O-(Ar)C), 131.53 (C5, 6, OOC-(Ar)CCH), 122.60 (C4, OO-(Ar)C), 114.00 (C7, 8, O-(Ar)CCH), 68.16 (C10, Ar-OCH₂), 60.65 (C2, COOCH₂), 39.51 (C21, CONHCH₂), 36.96 (C19, NHCOCH₂), 31.51 (C24, CONH(CH₂)₃CH₂), 29.66 (C22, CONCH₂CH₂), 29.50 (C11, Ar-OCH₂CH₂), 29.42 (C12, Ar-O-(CH₂)₂CH₂), 29.38 (C13, Ar-O(CH₂)₃CH₂), 29.35 (C14, Ar-O(CH₂)₄CH₂), 29.32 (C15, NHCO(CH₂)₄CH₂), 29.12 (C16, NHCO(CH₂)₃CH₂), 26.62 (C17, NHCO(CH₂)₂CH₂), 25.98 (C18, NHCOCH₂CH₂), 25.86 (C23, CONH(CH₂)₂CH₂), 22.60 (C25, CONH(CH₂)₄CH₂), 14.42 (C26, CONH(CH₂)₅CH₃), 14.07 (C1, COOCH₂CH₃).

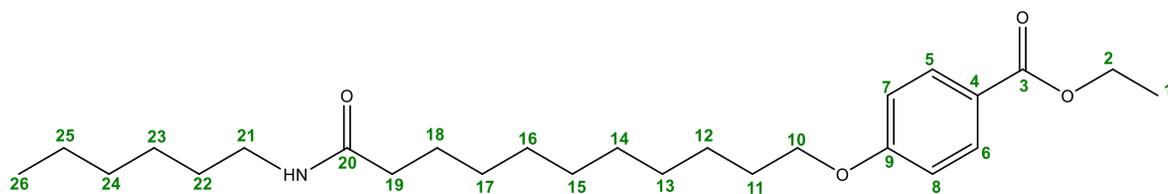
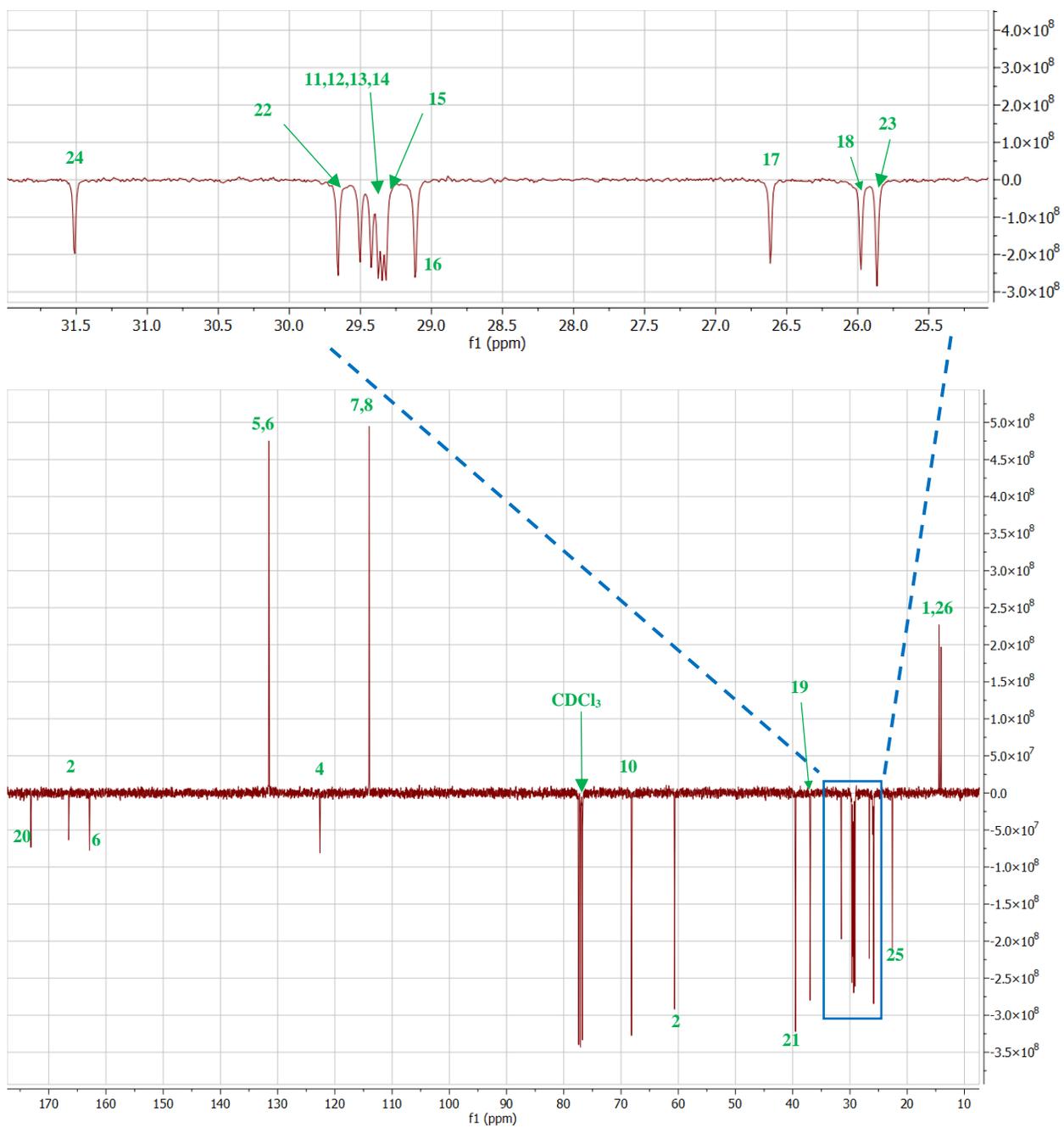


Figura 3.9 Espectro ^{13}C RMN del compuesto OAM2.

Las señales de los 29 átomos de carbono para el compuesto OAM5 (Figura 3.10) son las siguientes: ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3/TMS) δ [ppm]: 173.11 (C23, NHCO), 166.56 (C6, COO), 162.88 (C12, O-(Ar)C), 131.51 (C8, 9, OOC-(Ar)CCH), 122.69 (C7, OOC-(Ar)C), 114.04 (C10, 11, O-(Ar)CCH), 68.18 (C13, Ar-OCH₂), 64.81 (C5, COOCH₂), 39.51 (C24, CONHCH₂), 36.93 (C22, NHCOCH₂), 31.49 (C27, CONH(CH₂)₃CH₂), 29.65 (C25, CONHCH₂CH₂), 29.57 (C14, ArOCH₂CH₂), 29.47 (C15, ArO(CH₂)₂CH₂), 29.40 (C16, ArO(CH₂)₃CH₂), 29.37 (C17, ArO(CH₂)₄CH₂), 29.34 (C18, NHCO(CH₂)₄CH₂), 29.19 (C19, NHCO(CH₂)₃CH₂), 28.50 (C4, COOCH₂CH₂), 28.23 (C3, COO(CH₂)₂CH₂), 26.59 (C20, ArO(CH₂)₇CH₂), 25.96 (C21, ArO(CH₂)₈CH₂), 25.83 (C26, CONH(CH₂)₂CH₂), 22.56 (C28, CONH(CH₂)₄CH₂), 22.38 (C2, COO(CH₂)₃CH₂), 14.01 (C1, 29, COO(CH₂)₄CH₃, CONH(CH₂)₅CH₃).

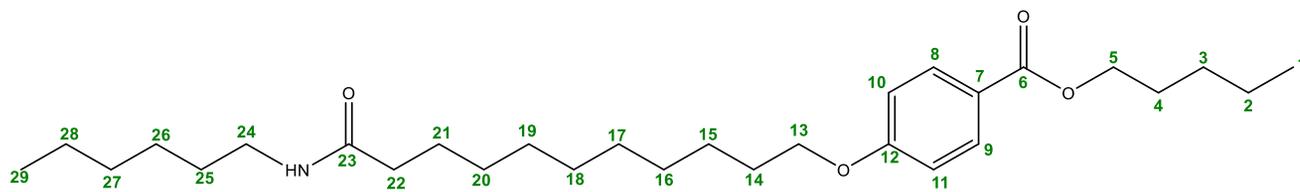
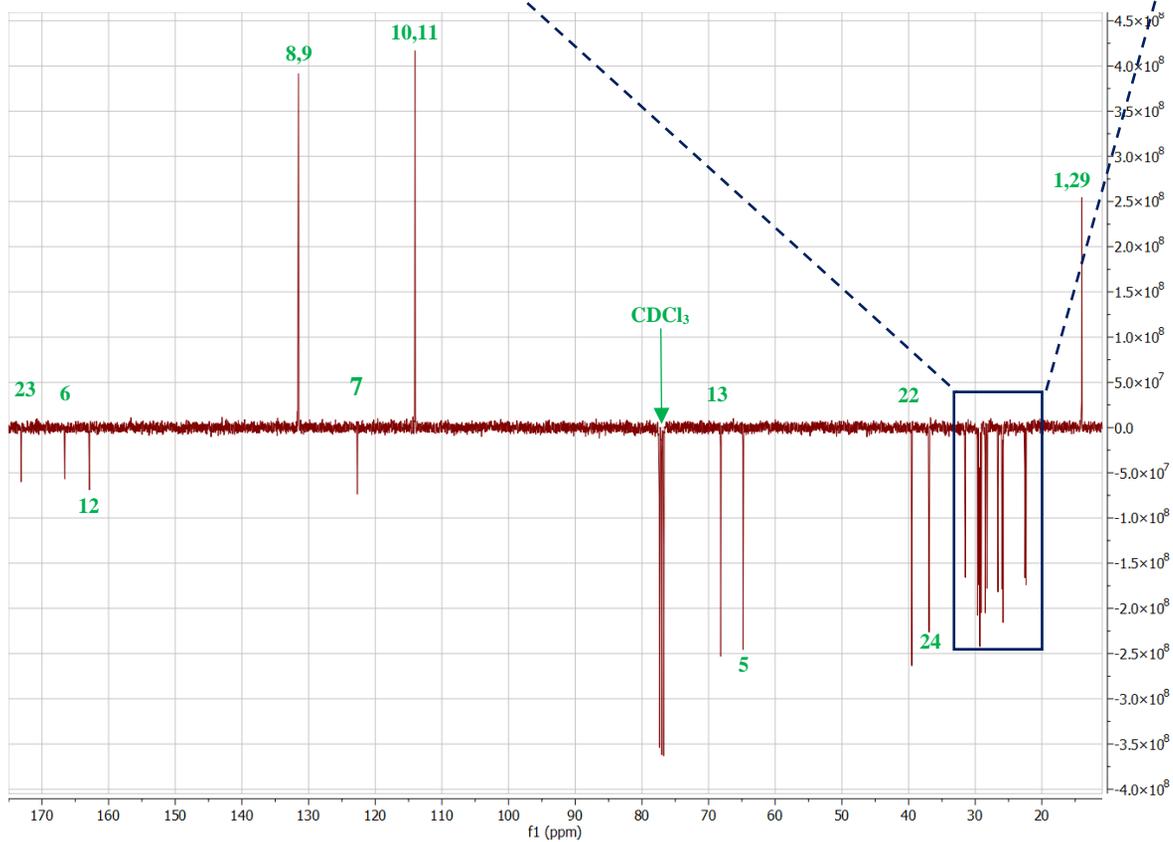
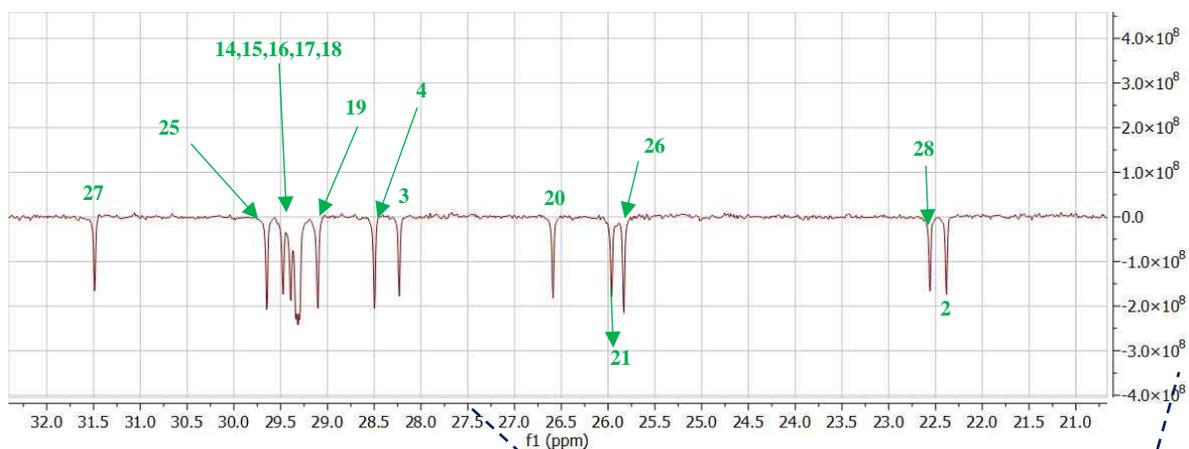


Figura 3.10 Espectro ^{13}C RMN del compuesto OAM5.

Las señales de los 30 átomos de carbono del compuesto OAM6 (Figura 3.11) son las siguientes:
 ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 173.12 (C24,NHCO), 166.58 (C7,COO), 162.86 (C11, O-(Ar)C), 131.52 (C9, 13, OOC-(Ar)CCH), 122.64 (C8, OOC-(Ar)C), 114.01 (C10, 12, O(Ar)CCH), 68.17 (C14, Ar-OCH₂), 65.42 (C6, COOCH₂), 39.51 (C25, CONHCH₂), 36.95(C23, NHCOCH₂), 31.51 (C28, CONH(CH₂)₃CH₂), 29.66 (C26, CONHCH₂CH₂), 29.50 (C15, ArOCH₂CH₂), 29.42(C16, Ar-O(CH₂)₂CH₂), 29.38 (C17, ArO(CH₂)₃CH₂), 29.35 (C18, ArO(CH₂)₅CH₂), 29.32 (C19, NHCO(CH₂)₄CH₂), 29.11 (C20, NHCO(CH₂)₂CH₂), 28.75 (C4, 5, COOCH₂, COOCH₂CH₂), 26.62 (C21, NHCO(CH₂)₂CH₂), 25.98 (C22, NHCOCH₂CH₂), 25.86 (C27, CONH(CH₂)₂CH₂), 25.76 (C2, 29, COO(CH₂)₄CH₂, CONH(CH₂)₄CH₂), 22.59 (C3, COO(CH₂)₂CH₂), 14.07 (C1, 30, COO(CH₂)₅CH₃, CONH (CH₂)₅CH₃).

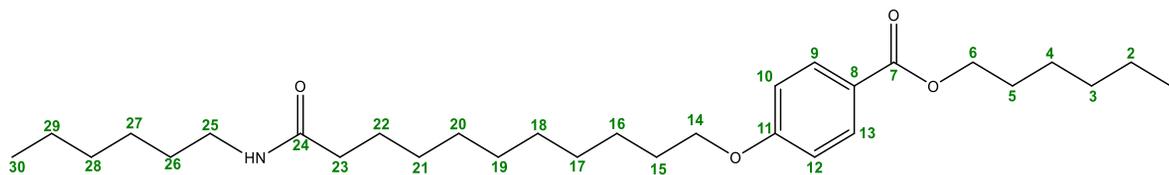
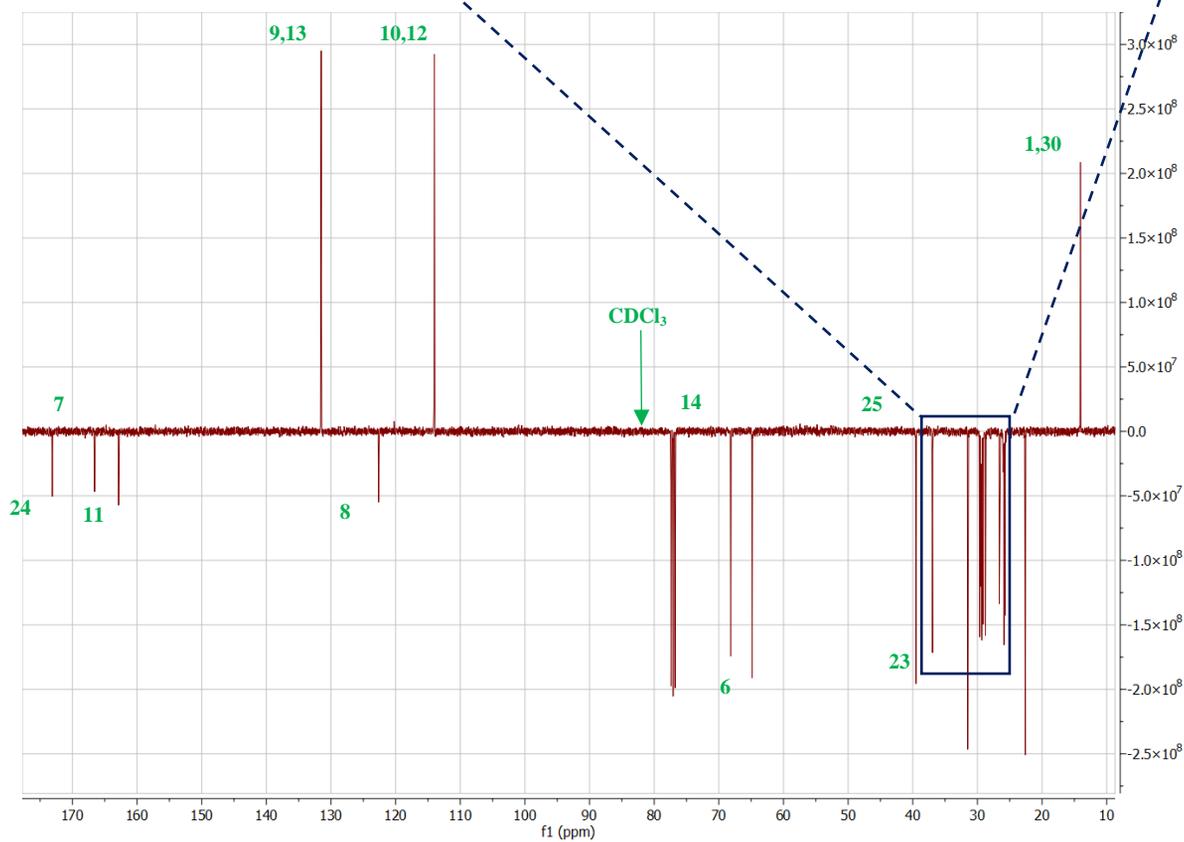
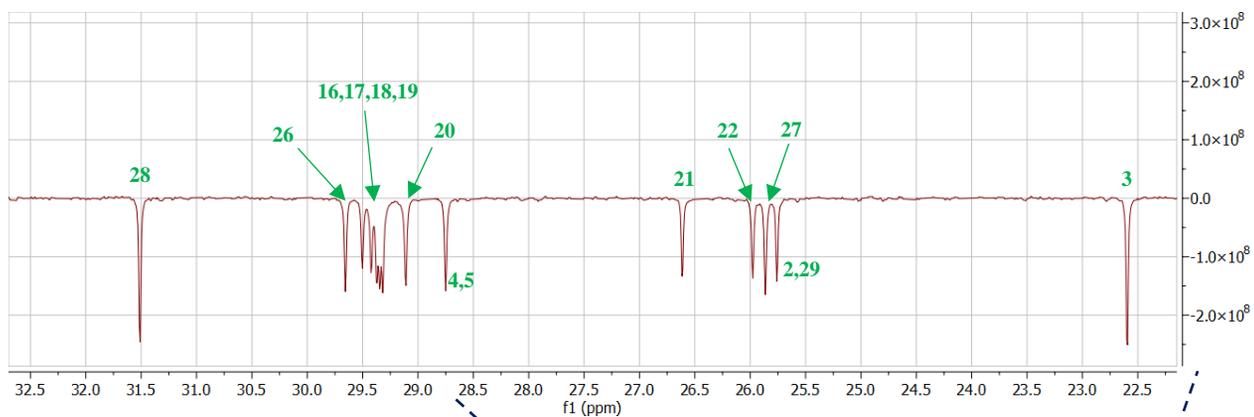


Figura 3.11 Espectro ^{13}C RMN del compuesto OAM6.

Las señales de los 32 átomos de carbono del compuesto OAM8 (Figura 3.12) son las siguientes: ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3/TMS) δ [ppm]: 173.08 (C26, NHCO), 166.51 (C9, COO), 162.85 (C15, O(Ar)C), 131.47 (C11, 12, OO-(Ar)CCH), 122.67 (C10, OO-(Ar)C), 114.00 (C13, 14, O(Ar)CCH), 68.15 (C16, Ar-O-CH₂), 64.78 (C8, COOCH₂), 39.46 (C27, CONHCH₂), 36.96 (C25, NHCOCH₂), 31.83 (C3, 7, COOCH₂CH₂, COO(CH₂)₅CH₂), 31.51 (C30, CONHCH₂CH₂), 29.65 (C28, CONHCH₂CH₂), 29.50 (C17, Ar-O-CH₂CH₂), 29.42 (C19, Ar-(CH₂)₃CH₂), 29.37 (C29, CONH(CH₂)₂CH₂), 29.31 (Ar-O-(CH₂)₅CH₂), 29.24 (C4, 5, COO(CH₂)₃CH₂, COO(CH₂)₄CH₂), 29.12 (C22, Ar-O-(CH₂)₆CH₂), 28.79 (C22, Ar-O-(CH₂)₇CH₂), 26.61 (C18, Ar-O(CH₂)₂CH₂), 26.09 (C24, NHCOCH₂ CH₂), 25.98 (C20, Ar-O(CH₂)₂CH₂), 25.86 (C6, COO(CH₂)₂CH₂), 22.68 (C2, COO(CH₂)₆CH₂), 22.59 (C31, NHCO(CH₂)₄CH₂), 14.05 (C1, 32, COO(CH₂)₇CH₃, CONH(CH₂)₅CH₃).

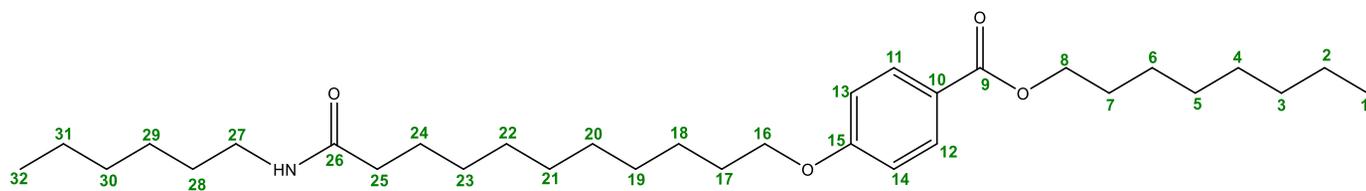
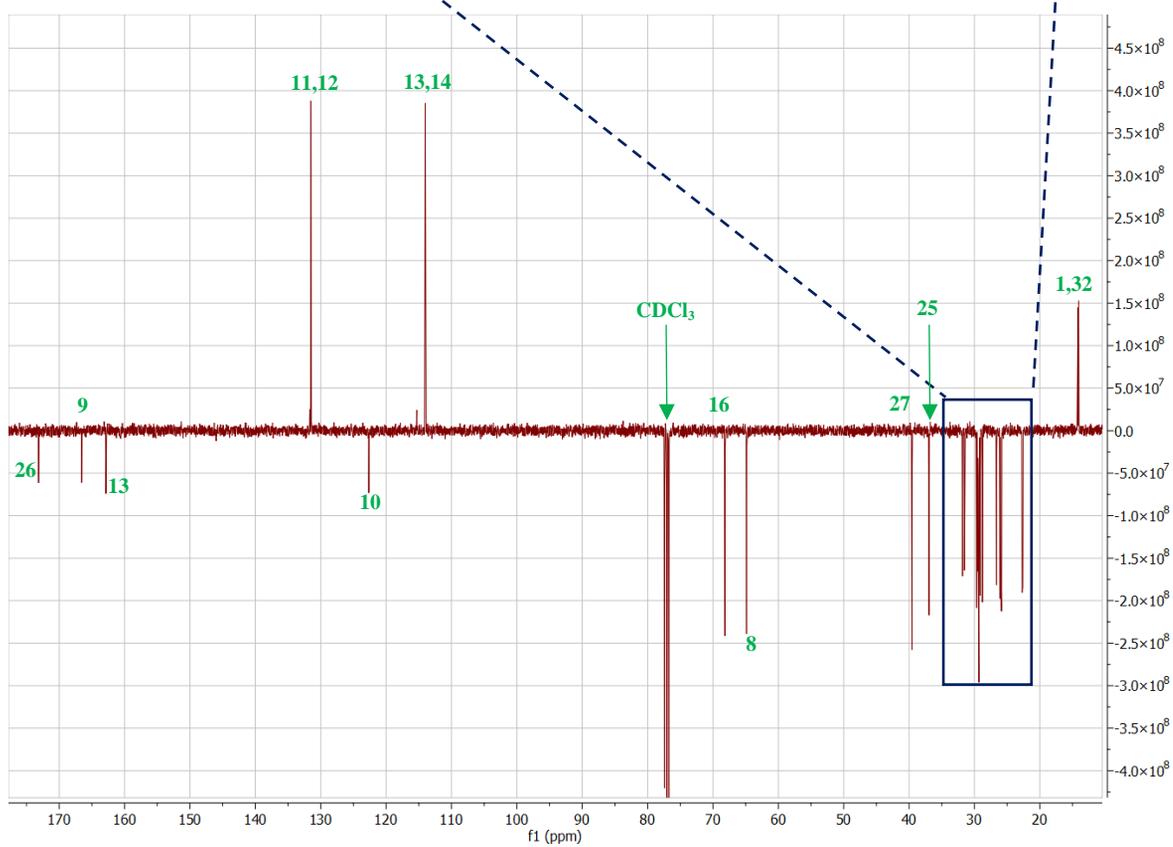
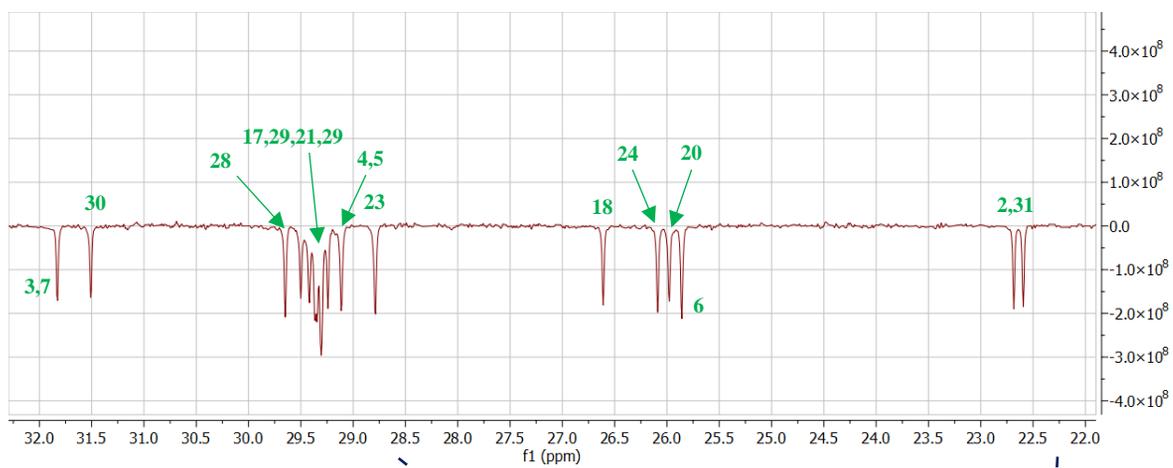


Figura 3.12 Espectro ^{13}C RMN del compuesto OAM8.

3.4 Temperatura de fusión

En esta sección se presentan los intervalos de punto de fusión de los compuestos sintetizados. En la Figura 3.13 se presentan el rango de temperatura, así como el valor medio del intervalo de cada proceso de fusión monitoreado; las monoamidas OAM2, OAM5, OAM6 y OAM8 presentaron intervalos de fusión de 80-95 °C, 84-90 °C, 82-88 °C y 89-98 °C con temperaturas medias de 87.5 °C, 87 °C, 85 °C y 93.5 °C, respectivamente.

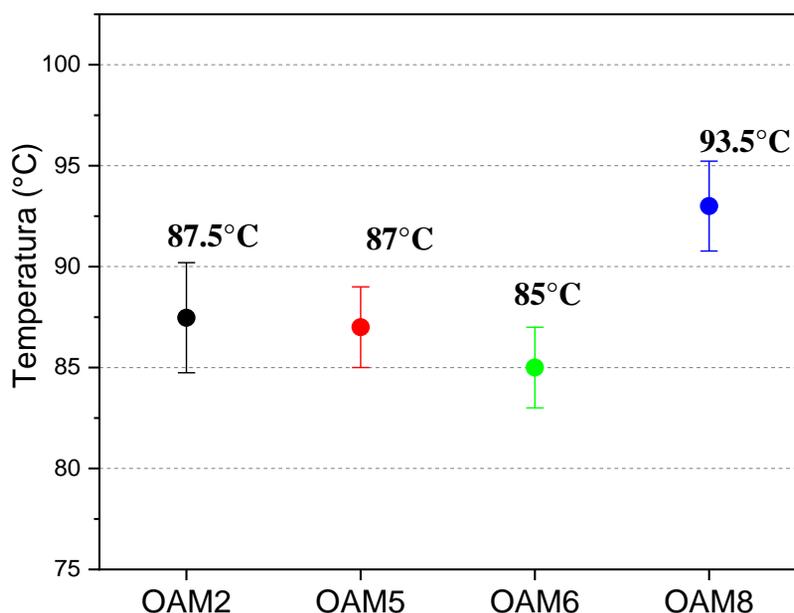


Figura 3.13 Intervalo de temperatura de fusión de los compuestos sintetizados.

Chen y col. (2019) ^[74] reportaron la síntesis de una familia del compuesto 3-O-éster de la N-Acetil-D-Glucosamina variando la cadena alquílica del éster desde R= C₄H₇, C₅H₉, C₆H₁₁, C₇H₁₃, C₁₁H₂₁, cuyo intervalo de fusión solamente reportaron desde C₄ hasta C₇ los cuales fueron 55.4-60.7 °C, 67.2-77.6 °C, 94.3-108.4 °C, 87.6-102.3 °C. Con base a estos resultados con los obtenidos se observan similitudes en el rango de fusión especialmente en las cadenas de C₆ y C₇. Por su parte Geiger y col. (2017) ^[75] sintetizaron un organogelador cuyo centro fue un benzimidazol que poseía como sustituyente un octil éster cuyo intervalo de fusión fue 141.85-145 °C, cabe a destacar que el punto de fusión del benzimidazol es de 171 °C ^[76] y la adición del grupo éster hizo que disminuyera 26 °C. En el caso de los productos sintetizados podemos ver que los respectivos puntos de fusión de los 4-hidroxibenzoato de alquilo (pentilo, hexilo y octilo) son 36-40 °C, 50-

55 °C, 50-53 °C [77-79] al ser introducido el grupo amida los puntos de fusión aumentan considerablemente.

Para explicar el comportamiento de los puntos de fusión se relacionó directamente con las interacciones dipolo-dipolo por parte de la cadena del grupo éster y el puente de hidrógeno del grupo amida. Los efectos de las interacciones dipolo-dipolo difieren en cierta medida en el estado líquido y sólido, a causa de diferencias en los patrones de asociación de los dos estados. En fase líquida, cada molécula está estrechamente asociada con sólo otra molécula o grupo pequeño de moléculas, pero en fase sólida cada molécula está rodeada de un conjunto de vecinos inmediatos.

La consecuencia de estas diferencias de asociación es que, aunque las interacciones dipolo-dipolo son importantes en estado líquido, en una matriz sólida tridimensional, en la cual cada molécula está en contacto estrecho con muchas vecinas, las interacciones atractivas y repulsivas casi se cancelan. Por lo tanto, para un compuesto covalente, la presencia de interacciones dipolo-dipolo da origen a un marcado aumento en el punto de ebullición, pero tiene relativamente poco efecto en el punto de fusión.

El cambio en los puntos de los nitrilos y los alquinos con el peso molecular se puede representar con curvas razonablemente uniformes (Figura 3.14). La razón del zigzag que se observa en la curva de punto de fusión de los alquinos no se comprende bien, pero se observa con mucha frecuencia en moléculas que se mantienen unidas en estado sólido, principalmente por interacciones atractivas de Vander Waals y las interacciones dipolo-dipolo atractivas y repulsivas se compensan prácticamente unas a otras [80].

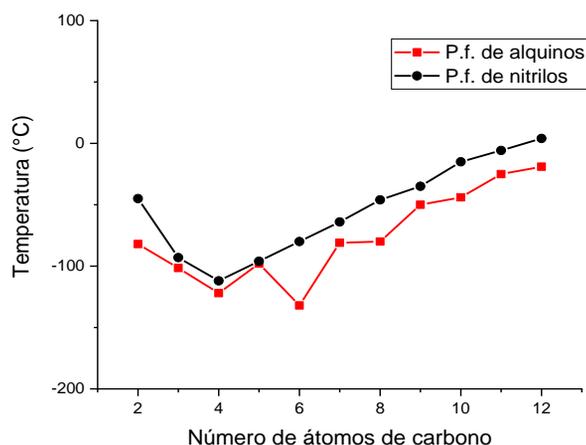


Figura 3.14 Puntos de fusión de nitrilos y alquinos.

Se observa el mismo comportamiento de zigzag en los puntos de fusión de las moléculas sintetizadas, como lo muestra en la Figura 3.15, se incluyen los valores de OAM1, OAM3 Y OAM4 ^[56,71] para completar la serie homóloga de las monoamidas variando la longitud de la cadena del éster, en dicho gráfico

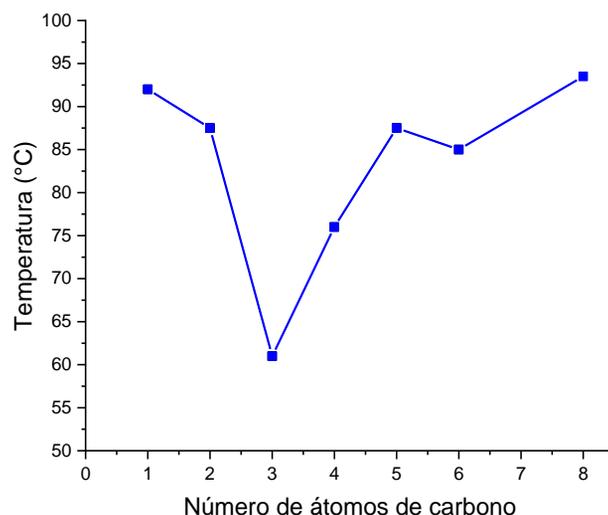


Figura 3.15 Puntos de fusión de las monoamidas.

Otra explicación a la variación del punto de fusión involucrando las fuerzas intermoleculares la da Solomons ^[81] cuando una molécula tiene un grupo(s) que genera puente de hidrógeno, un factor que afecta el punto de fusión además de la polaridad es la compacidad y la rigidez de la longitud de estos para cada una de las moléculas individualmente. Asimismo, las moléculas que son simétricas generalmente poseen altos puntos de fusión caso contrario de las asimétricas, esto aplica a los organogeles sintetizados a medida que la cadena del éster va creciendo se está igualando la longitud y peso molecular de la amida en la posición para del aromático, llegará un momento en el que esta sea lo suficientemente extensa para que su punto de fusión tenga un comportamiento con crecimiento lineal.

3.5 Pruebas de gelificación

Las pruebas de gelificación se realizaron en 11 solventes los cuales abarcan desde los polares (C_2H_5OH , CH_3CN , H_2O , CH_2Cl_2) y los no polares (C_6H_{14} , C_6H_{12} , C_7H_8 , C_7H_8 , $C_{10}H_{18}$, GM, GP y DI) a una concentración de 5% de organogelador en el solvente correspondiente.

Para corroborar la formación de geles se utilizó el método del vial invertido, en la Figura 3.16, se muestran donde los viales se encuentran en posición invertida, en el caso del C_7H_8 , C_2H_5OH en estos solventes no se formaron geles, se solubilizaron totalmente.



Figura 3.16. Prueba del vial invertido con los solventes seleccionados de OAM6.

En la Tabla 3.2, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de gelificación tanto en solventes polares como no polares. El número entre paréntesis indica la concentración crítica de gelificación (CGC), determinada por el método anteriormente mencionado.

Tabla 3.2

Resultados de las pruebas de gelificación de las oligoamidas. Donde I = Insoluble, S = Soluble, G = Gel, C = Cristal

Solvente	Organogelador			
	OAM2	OAM5	OAM6	OAM8
H ₂ O	I	I	I	I
CH ₂ Cl ₂	S	S	S	S
CH ₃ CN	G (1%*) y (3%)	G (1%*) y (2%)	G (2%)	G (3%)
C ₆ H ₁₄	G (0.3%)	G (0.4%)	G (0.4%)	G(0.3 %)
C ₇ H ₈	S	S	S	S
C ₂ H ₅ OH	S	S	S	S
C ₆ H ₁₂	G (3%)* (0.8%)	G (0.2%)	G (0.2%)	G (0.2 %)**(0.1%)
C ₁₀ H ₁₈	G	G	G	G
DI	G	G	G	G
GM	G (8%)	G	G	G
GP	G (8%)	G	G	G

* Bajas temperaturas (<5 °C) ** Después de 8 días

Como lo muestra la Tabla 3.2, se obtuvieron geles de las cuatro oligoamidas en acetonitrilo, n-hexano, ciclohexano y la trans-decalina, gasolina premium, magna y diésel observando que, en los solventes cíclicos, la gelificación sucedió instantáneamente después de ser retirados del calentamiento.

El aspecto de los geles en los solventes n-hexano, ciclohexano, trans-decalina que fueron de aspecto poco traslúcido de lo contrario con los combustibles fueron totalmente opacos tal como se muestra en la Figura 3.16 permaneciendo estables por varias semanas siendo los mejores formados a temperatura ambiente en n-hexano, trans-decalina y los combustibles.

Algunos valores de CGC de los compuestos OAM2 y OAM5 en acetonitrilo se obtuvieron a temperaturas bajas menores de 5 °C, esto permitió inferir que se requiere una concentración más alta de organogelador que fue considerado para la construcción de sus respectivos diagramas de fase.

En el caso de los combustibles la OAM2 requirió más cantidad de gelador en la gasolina de PEMEX clase Magna y Premium con nivel de octanaje 87 y 91 respectivamente, debido a los siguientes componentes en su contenido en % volumen , en la Tabla 3.3 ^[82].

Tabla 3.3 Contenido de los componentes de las gasolinas Magna y Premium

Gasolina Premium		Gasolina Magna	
Componente	Concentración (% Volumen)	Componente	Concentración (% Volumen)
Aromáticos	32	Aromáticos	32
Olefinas	12.5	Olefinas	11.9
Benceno	2	Benceno	2
Hexano	1.02	Hexano	3.36
Tolueno	0.69	Tolueno	1.27-1.45
Etanol	---	Etanol	5.80

Como se puede observar en la Tabla 3.3 la gasolina Magna tiene mayor porcentaje de hexano y un porcentaje mayor que el hexano y tolueno caso contrario de la Premium que no contiene etanol y posee porcentaje menor de tolueno, a pesar de contener estas sustancias en las cuales no presentan la capacidad de formar geles, en conjunto con los demás componentes si logran formar, en este aspecto destaca la investigación relacionadas con la formación de geles en mezclas de componentes polares con no polares, Srivastava y col. (2016) ^[83] que estudiaron una serie de 3 organogeladores a base de un péptido de aril-triazol además otros dos que contenían una cadena de amida de 11 y 12 carbonos, organogeladores 1,2 y 3 en mezclas de acetato de etilo-hexano(1:1), cloroformo-hexano(1: 1) geles 1 y 2, diclorometano-hexano(1: 2) y THF-heptano(1: 4), siendo el

gel que contenía la cadena de amida de 12 carbonos el único que gelificó en estas mezclas, la explicación que dieron a esto fue la distribución adecuada de las interacciones π - π y la extensión del enlace del puente de hidrógeno, además de la parte alquílica de la amida.

Con respecto al diésel, Sosa y col. (2021) ^[84] reportaron los compuestos volátiles del diésel mexicano por el método de CG-masas encontrando en su composición: Grupos alquílicos 66.3 %, Aromáticos (1 anillo) 11.3 %, Aromáticos (poliaromáticos) 19.7 %, otros 2.7 %. Con esto en base al contenido y el de las gasolinas en la Tabla 3.3 el contenido de grupos alquílicos promueve la gelificación en estos solventes.

Una indicación aproximada de la polaridad de un disolvente es una cantidad llamada constante dieléctrica. La constante dieléctrica de un solvente es una medida de la capacidad para aislar a las cargas opuestas unas de otra. Las atracciones y repulsiones electrostáticas entre los iones son más pequeñas en los disolventes con constantes dieléctricas mayores. Si el valor numérico es alto para solventes polares y cercano a cero para solventes no polares.

Para explicar los resultados de las pruebas de gelificación, en la Tabla 3.4 se presentan los valores de las constantes dieléctricas de la mayoría de los solventes empleados ^[85-87].

Tabla 3.4 Propiedades físicas relacionadas con la polaridad de los solventes

Solvente	Constante dieléctrica
H ₂ O	80.10
CH ₂ Cl ₂	10.70
CH ₃ CN	36.00
C ₆ H ₁₄	2.02
C ₂ H ₅ OH	24.00
C ₇ H ₈	2.38
C ₆ H ₁₂	2.02
C ₁₀ H ₁₈	2.15

Diversos autores han tratado de explicar mediante el uso de las constantes dieléctricas la disposición y la probabilidad de una clase de organogeladores en específicos entre los cuales se encuentran a Bhardwaj y col (2020)^[88] sintetizaron una serie de organogeladores derivados de sales orgánicas basadas en el ácido pivalico y aminas (alifáticas, aromáticas y alicíclicas) en solventes como para predecir su comportamiento en los diagramas de fases utilizaron lo que se conocen los parámetros solvato crómicos, momentos dipolares, constante dieléctricas, índice de reflexión y polaridad, asimismo los parámetros de Hildebrandt y los de Hansen para predecir la gelificación a diferentes concentraciones desde la CGC que era de 0.6 y lo máximo fue de 50 % w/v encontrando que la gelificación se debía a las interacciones de los puentes de hidrógenos de las redes formadas. Sin embargo, la función de las aminas primarias sugiere que los restos de los grupos aromáticos y alicíclicos favorecen la gelificación sobre el organogel. Comprensiblemente, la gelificación supramolecular requiere que las fibras moleculares deben autoensamblarse a través de interacciones no covalentes adicionales como Van der Waals, π - π , etc junto con la carga de los enlaces de H asistidos, inevitablemente presentes en sales, además del papel crítico de la estructura hidrófoba de la amina sobre el comportamiento de gelificación.

Esto en relación con las cuatro moléculas organogeladoras todas fueron totalmente insolubles en agua, según lo indicado en la Tabla 3.2. A pesar de que las cuatro moléculas contienen grupos funcionales que les brindan cierta polaridad a medida que crece la cadena alifática del grupo éster estas van adquiriendo un carácter más hidrofóbico y la capacidad de gelificar en solventes derivados del petróleo como la gasolina y el diésel.

En el caso de la gelificación en el acetonitrilo pese que es un solvente polar, el mismo forma una fuerte asociación dipolar entre los grupos ciano adyacentes, formando un polo parcialmente positivo formando un polo parcialmente positivo en el metil y uno negativo en el carbono enlazado con el nitrógeno. Por otra parte, el grupo amida de las oligoamidas presenta el mismo efecto por resonancia, una carga parcialmente negativa del lado del oxígeno y una positiva del nitrógeno, la carga del nitrógeno polariza fuertemente al enlace N-H, volviendo al hidrógeno fuertemente electrofílico ^[89], ver Figura 3.17. Haciendo entre sí que ambas moléculas se sientan atraídas fuertemente provocando que los geles formados en él duraron varios meses.

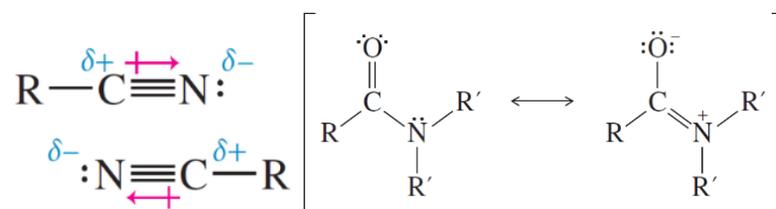


Figura 3.17 Asociación dipolar entre nitrilos y resonancia en las amidas.

Los resultados obtenidos de la tabla de gelificación, indica que en los solventes polares como el C_2H_5OH y el CH_2Cl_2 debido a la anterior explicación del acetonitrilo estos solventes no forman momentos dipolares parciales, en el caso del C_2H_5OH por su alta capacidad de formar puentes de hidrógeno con los grupos amida y éster de las moléculas. Con respecto al CH_2Cl_2 , a las atracciones dipolo inducido-dipolo inducido son favorecidas cuando la nube electrónica alrededor de un átomo se distorsiona con facilidad. Esta propiedad de un átomo es su polarizabilidad y es más pronunciada cuando los electrones están más lejos del núcleo que cuando están más cerca ^[90].

La Concentración Crítica de Gelificación (CGC) se refiere a la cantidad mínima de organogelador necesaria para la gelificación ^[91]. Obviamente, los valores de CGC dependen del disolvente, este no solo representa la concentración de una solución requerida para un fenómeno de gelificación, sino también la capacidad de gelificación de un organogelador hacia un sistema solvente específico. El valor de CGC se puede obtener mediante disoluciones de diferentes cantidades del organogel en un sistema disolvente particular seguido de un examen visual de si aparece o no formación del gel ^[92].

Los geles más eficientes fueron OAM5 hasta OAM8, a juzgar por su valor de CGC, son los que se formaron en n-hexano y ciclohexano, ambos solventes no polares, como lo confirman sus constantes dieléctricas. A pesar de que el tolueno también es un solvente no polar cuya constante dieléctrica es similar a los del n-hexano y ciclohexano, ninguno de los compuestos sintetizados fue capaces de formar organogeles en este solvente, la causa más probable es el resultado de la solvatación de la molécula geladora por medio de las interacciones π - π debido a que el centro base del organogelador es de naturaleza aromática.

Por otro lado, investigaciones relacionadas con compuestos con cadenas alquílicas y grupos funcionales similares tenemos a Fan y col. (2017) ^[93] sintetizaron una serie de organogeladores basados en sorbitol modificando la cadena alquílica del grupo éster con C₅H₁₁ (1), C₇H₁₅(2), C₁₁H₂₃ (3) y C₆H₁₁ (4) dando valores de CGC en ciclohexano de 0.42 para 1, 0.15 (2), 0.11(3) y parcialmente (4). Eftekhari-Sis y col. (2019) ^[94] trabajaron un organogelador basado en una oleamida en diferentes solventes gelificando en los solventes desde el n-pentano hasta el n-decano, posteriormente buscaron el valor de CGC para el hexano partiendo de 0.05 g de la molécula con diferentes ml del solvente sus resultados fueron: para 1 ml a partir de 0.08-0.16 g gelificó, para 2 ml fue de 0.12-0.16 g y finalmente para 3 ml la única cantidad que gelificó fue de 0.16 g. Por convención, los organogeladores que son capaces de gelificar una masa de solvente cuando es menor a 100 veces mayor a su propio peso, se conocen como “supergeladores”, en los que se cumple que sus valores de CGC se encuentran por debajo de 1 % ^[95]. Con base en este criterio, y aludiendo a los valores de CGC reportados en la tabla 3.2, las cuatro oligoamidas entran dentro de la clasificación como “supergeladoras”, destacando que las más eficientes son los compuestos OAM5 hasta OAM8, los cuales originaron geles de n-hexano y ciclohexano cuando se agregaron en proporciones de hasta 0.2 %.

Finalmente, un aspecto destacado que se observó durante las pruebas de gelificación fue la apariencia física de los geles. Los geles se fueron tornando más transparentes a medida que la concentración se aproximaba a su respectiva CGC, como se muestra en la Figura 3.18, aquí se muestra que la OAM8 en ciclohexano desde las concentraciones de 0.4 a 0.2 % w/v. Esta tendencia fue más clara en los organogeles de ciclohexano y n-hexano con OAM5, OAM6 y OAM8. Ninguno de los tres organogeladores llegó a presentar una concentración más baja de 0.2 %w/v debido a que la cantidad pesada (0.00022 mg) era demasiado pequeña para autoensamblarse en los solventes.

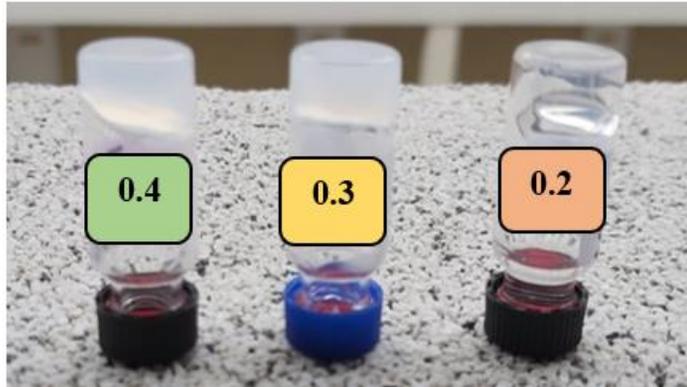


Figura 3.18 Disminución de la concentración de gelador en ciclohexano de OAM8 y su efecto en su apariencia física.

3.6 Diagramas de fase

A continuación, se presentan los resultados de los diagramas de fases de los organogeles de OAM2, OAM5, OAM6 y OAM8 en la Figura 3.19, en los tres solventes en los que se obtuvieron geles de estos compuestos. Estos consisten en las gráficas de T_{GS} , en función de la concentración del organogelador, las cuales se determinaron experimentalmente desde el valor entero más cercano a su concentración crítica de gelificación, hasta 5% w/v.

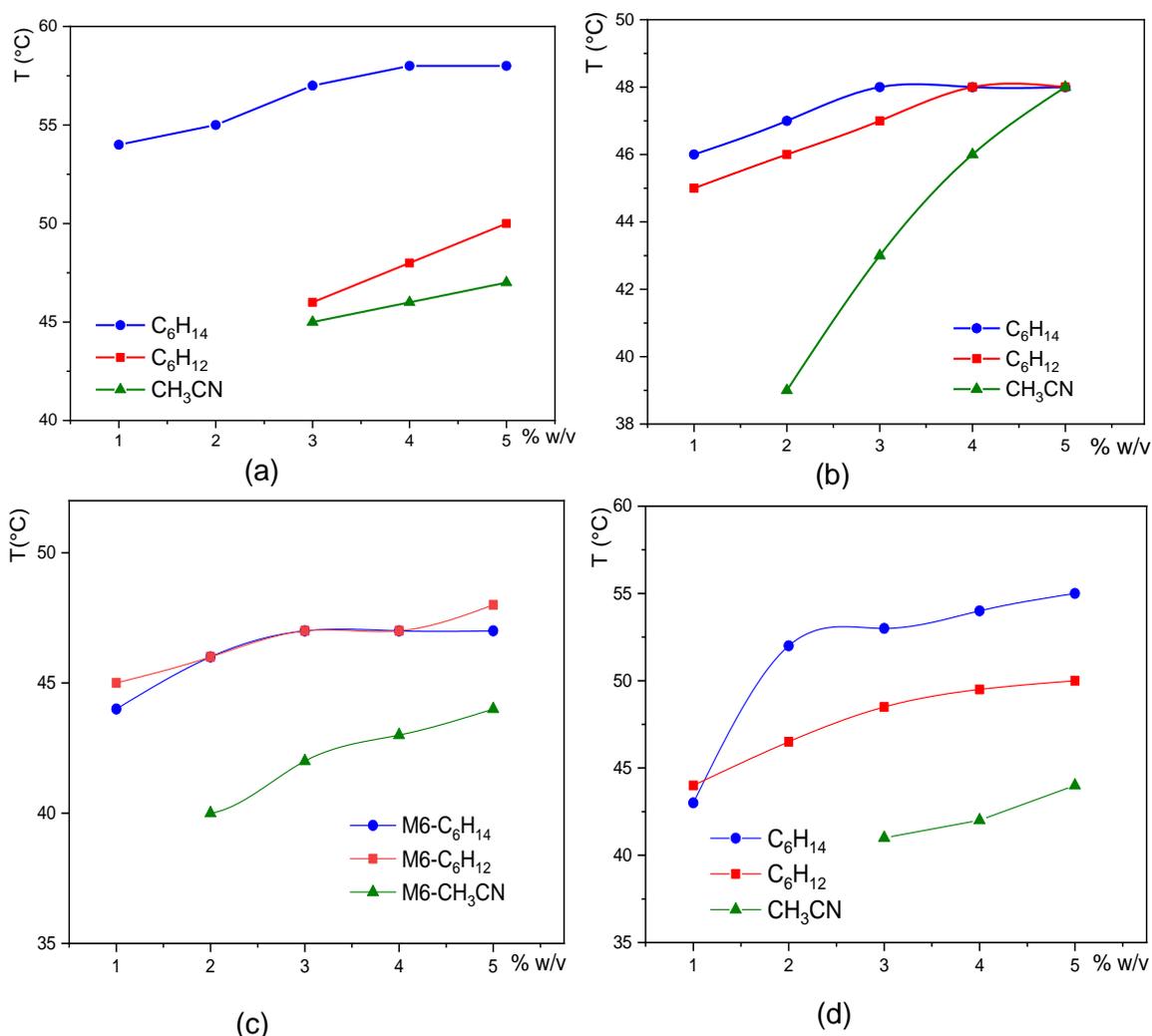


Figura 3.19 Diagramas de fase de (a) OAM2, (b) OAM5, (c) OAM6, (d) OAM8, en los solventes que gelificaron: n-hexano (\bullet C_6H_{14}), ciclohexano (\blacksquare C_6H_{12}) y acetonitrilo (\blacktriangle CH_3CN).

A continuación, en la Figura 3.20, se representa gráficamente la ecuación de Van't Hoff⁹⁶¹ (ecuación 3.1), la cual permitió calcular la entalpía de transición gel-sol, a través de la pendiente de la representación lineal de la ecuación que muestra la relación lineal de $\ln c$ vs $1/T_{GS}$ de los organogeladores estudiados.

$$\ln c = -\frac{\Delta H_{gel}}{R} \left(\frac{1}{T_{GS}} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.1)$$

Donde:

c : Concentración del organogelador en el gel

R : Constante universal de los gases

ΔH_{gel} : Entalpía de transición gel-sol

T_{GS} : Temperatura de transición gel-sol

ΔS° : Cambio de entropía

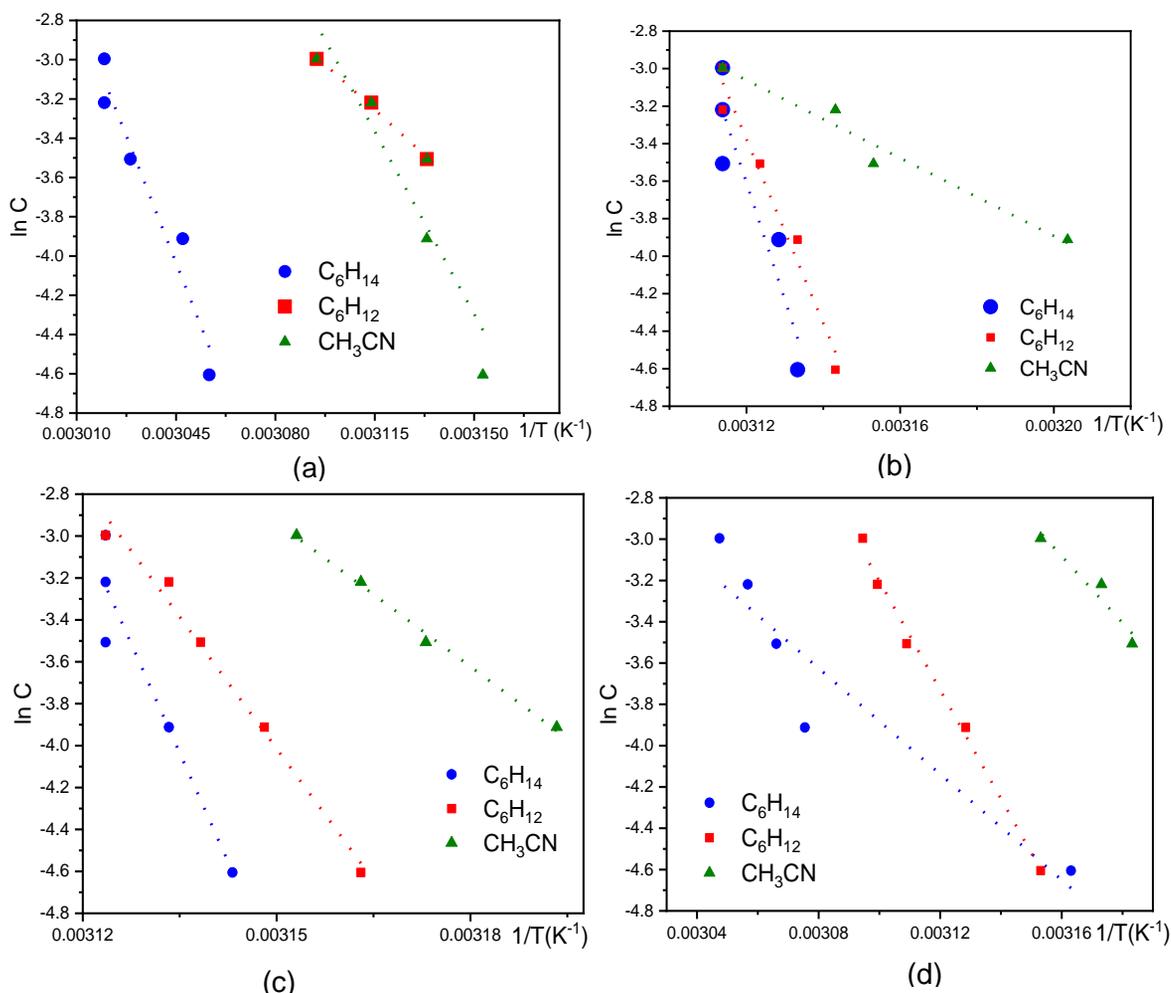


Figura 3.20 Gráfica de la relación de Van't Hoff de (a) OAM2, (b) OAM5, (c) OAM6, (d) OAM8, en los solventes que gelificaron: n-hexano (● C₆H₁₄), ciclohexano (■ C₆H₁₂) y acetonitrilo (▲ CH₃CN).

La información proporcionada por los diagramas de fase de los organogeles estudiados (Figura 3.19), así como por sus correspondientes relaciones de Van't Hoff (Figura 3.20), se presenta en forma tabular en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Temperaturas (T_{GS}) y entalpías (ΔH_{gel}) de transición gel-sol de los organogeles y coeficiente de correlación (R^2) de la relación de Van't Hoff

Organogelador	% w/v	T_{GS} (°C)			ΔH_{gel} (kJ/mol) y R^2		
		C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂	CH ₃ CN	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂	ACN
OAM2	1	54	**	**	306.097 ($R^2 = 0.94$)	109.35 ($R^2 = 0.99$)	220.39 ($R^2 = 0.86$)
	2	55	**	**			
	3	57	46	46			
	4	58	48	48			
	5	58	50	50			
OAM5	1	46	45	**	518.74 ($R^2 = 0.87$)	407.62 ($R^2 = 0.96$)	83.33 ($R^2 = 0.96$)
	2	46.5	46	39			
	3	48	36	44			
	4	48	47	45			
	5	48	48	48			
OAM6	1	45	43	**	576.98 ($R^2 = 0.91$)	337.93 ($R^2 = 0.98$)	190.69 ($R^2 = 0.99$)
	2	46	44.5	40			
	3	47	45.5	42			
	4	47	46	43			
	5	47	47	44			
OAM8	1	43	44	**	106.56 ($R^2 = 0.88$)	218.94 ($R^2 = 0.99$)	134.25 ($R^2 = 0.93$)
	2	52	46.5	**			
	3	53	48.5	41			
	4	54	49	42			
	5	55	50	44			

** Condiciones experimentales no se dio la gelificación del solvente.

Se observa, de la Tabla 3.5, que los valores calculados de ΔH_{gel} son considerablemente mayores en los solventes no polares (n-hexano y ciclohexano) que es un solvente aprótico, acetonitrilo. Con estos cálculos se reforzó lo observado en las pruebas de gelificación; las cuales presentaron una gran estabilidad de los organogeladores en los solventes de n-hexano, ciclohexano y acetonitrilo. Es interesante notar que la T_{GS} de los geles de las tres monoamidas (OAM5, OAM6 y OAM8) en los solventes de n-hexano y ciclohexano presento valores mayores a comparación del acetonitrilo. Esto quiere decir que en el n-hexano son más estables térmicamente y resistentes al paso del tiempo

como se verá en la sección 3.10 que en los otros dos solventes utilizados para la realización de estos diagramas.

Las fuerzas intermoleculares asociadas en el proceso de gelificación de los organogeladores conforme al valor obtenido de sus ΔH_{gel} son las siguientes, ver Tabla 3.6

Tabla 3.6 Interacciones asociadas con el autoensamblaje de los organogeladores acorde a su valor de ΔH_{gel}

Organogelador	Solvente	ΔH_{gel} (kJ/mol)	Interacciones Moleculares asociadas al autoensamblaje
OAM2	C ₆ H ₁₄	306.097	Ion-dipolo
	C ₆ H ₁₂	109.35	Ion-dipolo y Puente de hidrógeno
	CH ₃ CN	220.39	Ion-dipolo
OAM5	C ₆ H ₁₄	518.74	Ion-ion
	C ₆ H ₁₂	407.62	Ion-dipolo y Ion-Ion
	CH ₃ CN	83.33	Puente de hidrógeno
OAM6	C ₆ H ₁₄	576.98	Ion-ion
	C ₆ H ₁₂	337.93	Ion-dipolo
	CH ₃ CN	190.69	Puente de hidrógeno y ion-dipolo
OAM8	C ₆ H ₁₄	106.56	Puente de hidrógeno y ion-dipolo
	C ₆ H ₁₂	218.94	Ion-dipolo
	CH ₃ CN	134.25	Puente de hidrógeno y ion-dipolo

De acuerdo con la Tabla 3.6 las fuerzas intermoleculares que prevalecen en los solventes no polares (n-hexano y ciclohexano) son las de Ion-dipolo y Ion-Ion por bibliografía ^[55] en este caso todas las moléculas poseen momentos dipolares fuertes debido a los grupos funcionales presentes en ella, dentro de estas fuerzas corresponden a las llamadas fuerzas de dispersión de London, dentro de las cuales se encuentran las de Van der Waals. Por otra parte, la fuerza que prevalece dentro del solvente del acetonitrilo es la del puente de hidrógeno.

Conforme a los valores de ΔH_{gel} demuestran que las interacciones no covalentes son las que mantienen en pie al gel, dado con el aumento del número de carbonos en los solventes no polares. Para demostrar el efecto de la cadena alquílica, se compararon con resultados de entalpía con otras investigaciones reportadas en literatura donde hicieron variaciones en la cadena ^[97-99].

Para hacer comparaciones con compuestos similares Rizkov y col. (2005) ^[97] encontraron valores de ΔH_{gel} para dos geles obtenidos a partir de un éster poliaromáticos de 207.1 y 228.9 kJ/mol; por otra parte, Lim y col (2007) ^[98] reportaron valores de sus entalpías de 115, 111, 76.1 72.9 y 75.9 kJ/mol en solventes de n-hexano, n-octano, n-decano, n-dodecano y ciclohexano los cuales son el reflejo de las interacciones dipo-dipolo, las interacciones π - π de sus moléculas organogeladoras que son derivadas de una cianochalcona con dos y tres cadenas de grupos alcoxi de longitud variable. Sweep y col. (2009) ^[99], sintetizaron un organogelador de base ciclohexano con bisamidas y otro con bisureas con diferente longitud de cadena para la amida y con números impares de longitud de carbono desde C3, C5, C7, C11, C13, C15 y C17, por otro lado, para la urea fueron números pares desde C4, C6, C8, C10, C12, C16, C18 de los cuales reportaron sus entalpías utilizando el método de la caída de la esfera en decalina solamente para las bisamidas desde 15.1 para C3 de ahí se fue en aumento hasta llegar hasta 74.5 kJ/mol para C17, llegaron a la conclusión que el aumento de la longitud de la cadena alquílica se veía con más fuerza debido a las interacciones de Van der Waals y una parte del puente de hidrógeno hacia los solventes apolares, tal y como sucede con los organogeles cuyos valores de entalpía fueron en aumento debido al número de carbonos de las cadenas alquílicas de ambos grupos funcionales.

Todas estas comparaciones con los valores experimentales reportados, así como los intervalos aproximados de las interacciones moleculares (ver Tabla 1.1) propone que los valores altos de las entalpías de los organogeladores de ciclohexano y n-hexano realizados en este proyecto no solo son el resultado de las fuerzas ion-ion, ion-dipolo y puente de hidrógeno, sino una combinación de todas las fuerzas involucradas en la estructura de ella misma tal y como lo afirma Zapién y col. (2021) ^[100] donde sintetizó una bisamida con un grupo metil éster y obtuvo un valor de ΔH_{gel} que asocia a la suma de fuerzas de acuerdo con la estructura de su organogel las cuales incluye dipolo-dipolo, apilamiento π - π , Van der Waals entre otras.

La molécula OAM6 en hexano presenta una zona de *plateau*, es un indicador de la estabilidad de un organogel porque implica que su temperatura de transición gel-sol es prácticamente independiente de la concentración del compuesto organogelador ^[101,102]. Una explicación para de la aparición de la zona de *plateau* la da Christ y col. (2016) ^[103] donde estudiaron la molécula BHPB10 (3,5-bis((6-(hexilamino)-6-oxohexil)-oxi)benzoato de decilo), esta molécula exhibe una zona de *plateau* a altas concentraciones a partir de 1 a 10 % v/w de gelador en el solvente trans-decalina, la explicación es que la estabilidad de los organogeles está directamente relacionada con la fuerza de las interacciones porque se requiere mayor energía para promover el cambio de estado de gel a sol, lo cual implica que se requiere mayor energía para romper las interacciones intermoleculares que forman al gel.

Para asegurar si esta zona solo se presentaba a esas concentraciones se amplió el diagrama de fase en hexano hasta 10% w/v como se muestra en la Figura 3.21, como se observa la zona del *plateau* a partir del 3% hasta el 6% w/v se mantiene constante, caso similar a la BHPB10, han existido otras moléculas que han presentado este fenómeno como el HSA (ácido 12-hidroxi esteárico) y el DDOA(2,3-dideciloxiantraceno) ^[104,105].

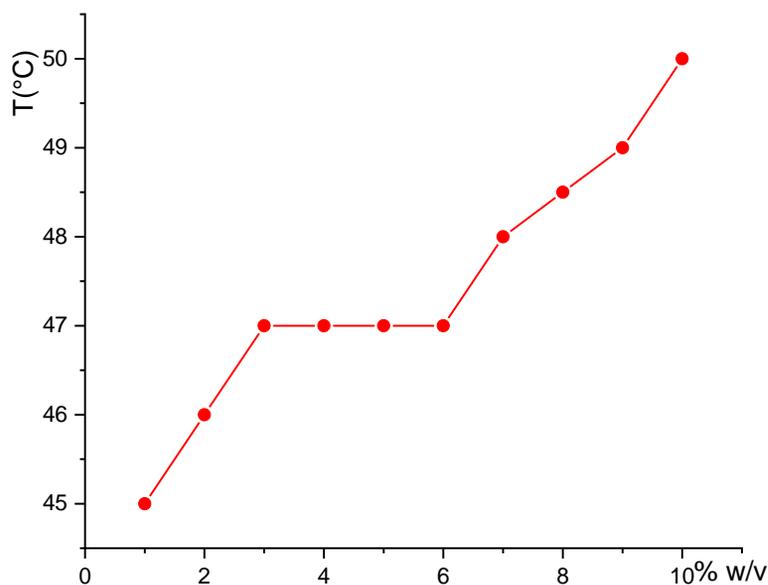


Figura 3.21 Diagrama de fase de OAM6 en hexano desde 1-10% w/v.

Schwaller y col. (2021) ^[107] realizó el diagrama completo de la molécula HUB4 (Butil-4-(N-hexil, 11-oxaundecilcarbamoíl) benzoato) que presenta una zona de *plateau*, analizándola por diferentes técnicas desde bajas concentraciones 0.2 hasta 6 % w/v, llegando a la conclusión que la zona de plateau se debe que la molécula presenta diferentes transiciones de la fase sol al gel en el rango de concentraciones antes mencionados.

3.7 Identificación de interacciones no covalentes

3.7.1 Detección de interacciones π - π mediante espectroscopía UV-Vis

Mediante la técnica de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) es posible monitorear el efecto del autoensamblamiento de los organogeladores causado por la presencia de las interacciones entre los anillos aromáticos, generando un apilamiento entre ellos, principalmente la interacción del tipo π - π .

En la Figura 3.22 se presentan los espectros de absorción de luz UV-vis de las 4 oligoamidas que previamente fueron utilizadas en las pruebas de gelificación. Estos espectros se obtuvieron a soluciones de baja concentración en cuatro solventes, tres de ellos en los que ocurrió la gelificación (ciclohexano, n-hexano y acetonitrilo), así como en un solvente que no gelificó que fue el etanol.

A continuación, para facilitar la comparación entre las señales de los organogeladores disueltos en los cuatro solventes seleccionados, en la Tabla 3.7 se presenta un resumen de la longitud de onda a la que se registró la banda de máxima absorbancia ($\lambda_{m\acute{a}x}$) del espectro UV-vis de cada solución.

De acuerdo con la Figura 3.22a, la solución de OAM2 en etanol, registró una $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 256 nm. Tomando esta longitud de onda como referencia, en la Tabla 3.7 la solución de OAM2 en ciclohexano registró un desplazamiento de 3 nm, la de n-hexano 3 nm y la de acetonitrilo 1 nm. Por lo tanto, el n-hexano y ciclohexano favorecen el apilamiento de los anillos aromáticos de la molécula OAM2 por medio de interacciones π - π , mientras que este tipo de interacciones no son posiblemente de formarse en acetonitrilo.

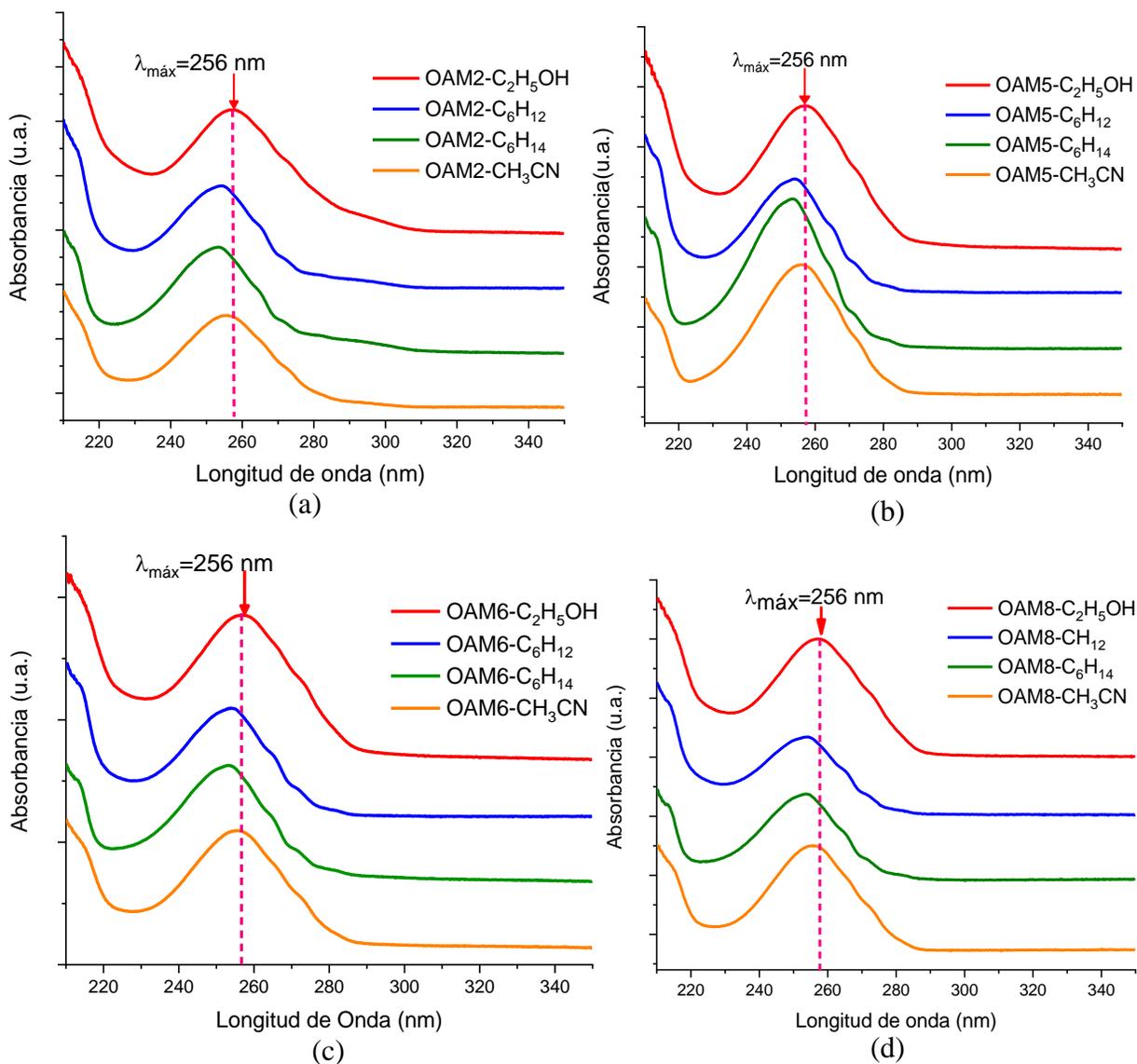


Figura 3.22 Espectros UV-visible de soluciones en C_2H_5OH , ciclohexano (C_6H_{12}), n-hexano (C_6H_{14}) y acetonitrilo (CH_3CN) de (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8. Como referencia, se indica el valor de $\lambda_{m\acute{a}x}$ de las soluciones en etanol.

Tabla 3.7 Longitud de onda de máxima absorbancia ($\lambda_{m\acute{a}x}$) en el espectro UV-vis de soluciones de las oligoamidas en etanol, ciclohexano, n-hexano y acetonitrilo.

Organogelador	$\lambda_{m\acute{a}x}$ de la solución (nm)			
	Etanol	Ciclohexano	n-Hexano	Acetonitrilo
OAM2	256	253	253	255
OAM5	256	253	252	255
OAM6	256	253	252	254
OAM8	256	253	252	254

Al respecto, la Figura 3.22b y la Tabla 3.7 muestran que la solución de OAM5 en etanol presentó su máximo en el espectro UV-vis a un valor de $\lambda_{m\acute{a}x} = 256$ nm, el cual se encuentra a 3 nm del máximo de la banda tanto en ciclohexano y en n-hexano es de 4 nm, mientras que solo existe un desplazamiento de 1 nm respecto de la banda en acetonitrilo. La misma observación tiene lugar en el análisis de las muestras de OAM6 ver Figura 3.22c y Tabla 3.7, cuyas soluciones en ciclohexano, n-hexano y acetonitrilo manifestaron, respectivamente, desplazamientos de 3 nm, 4 nm y 2 nm, partiendo de la referencia en etanol cuya $\lambda_{m\acute{a}x}$ fue de 256 nm.

En la última solución del OAM8 ver Figura 3.22 y de acuerdo con la Tabla 3.7 en ciclohexano, n-hexano y acetonitrilo registran, respectivamente, desplazamientos de 3 nm, 4 nm y 2 nm partiendo de la banda de 256 nm en etanol.

En consistencia con lo observado para las moléculas desde la OAM2 hasta la OAM8 se concluye que las interacciones aromáticas tanto entre las moléculas se suscitan mejor en los solventes de carácter no polar los cuales son el ciclohexano y n-hexano debido a que obtuvieron con mayor rapidez que en acetonitrilo.

Conforme a los resultados presentados en la Tabla 3.7, los desplazamientos de las bandas de absorción de las soluciones de las monoamidas tanto en ciclohexano, como en n-hexano y acetonitrilo fueron hipsocrómicos (longitudes de ondas menores), tomando como referencia la

señal de las soluciones en etanol, con la existencia de tal desplazamiento señala que las moléculas en esos solventes interactúan a través de apilamientos aromáticos que forman agregados tipo H, este tipo de apilamiento consiste en la orientación de las moléculas unidas se da en forma cabeza-cabeza o cola-cola.

Muchas otras investigaciones han demostrado, por medio de esta técnica, que la red tridimensional característica de sus organogeles o macromoléculas que contienen un anillo aromático han sido aplicadas a la electrónica están dispuestas en forma de agregados tipo H y algunos otros casos tipo J.

En investigaciones más recientes: Stupp y col. (2010) ^[108] mostraron una serie de moléculas derivadas del tiofeno y de la trans-diamidociclohexano que mostraron apilamientos tipo H de parte del grupo amida y J del tiofeno. Nelson y col. (2021) ^[109] presentaron una revisión de artículos de moléculas donde sus apilamientos fueron tipo J y H, pero en ellas resaltan la importancia de los sistemas que contienen grupos amida en cuyos resultaron se vieron favorecidos a ambos sistemas J y H. Otro punto que resaltan los autores es la inclusión de otros grupos generadores de puente de hidrógeno que conllevan a la formación tipo J.

Con base en los resultados obtenidos en este proyecto y en las investigaciones de referencia, es posible inferir que una de las razones por las que los organogeles obtenidos hayan constituido agregados tipo H desde OAM2-OAM8 debido a que ellos presentaron desplazamientos hipsocrómicos, este tipo de agregados podrían confirmarse experimentalmente mediante un estudio de UV-Vis a temperatura variable.

3.7.2 Detección de las interacciones de los puentes de hidrógeno mediante FTIR

Con la técnica de FTIR se puede monitorear el autoensamblamiento de los organogeladores causado por la presencia de las interacciones de los puentes de hidrógeno que son producidos gracias a los grupos funcionales presentes, en este caso la amida y el éster.

En la siguiente Figura 3.23 se presentan los espectros de absorción FTIR en estado sólido y xerogel en los solventes de ciclohexano y acetonitrilo de las oligoamidas OAM5, OAM6 y OAM8.

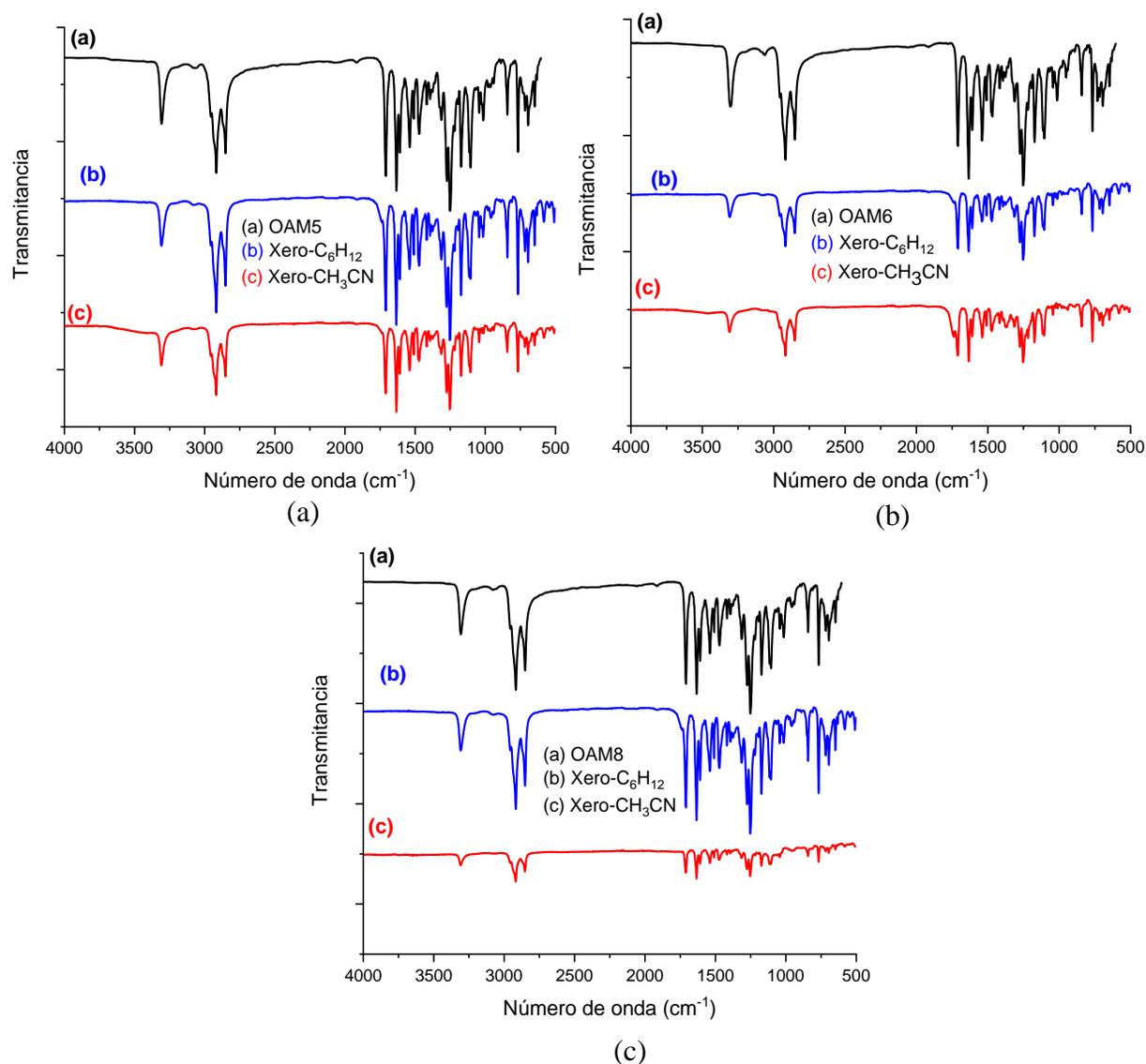


Figura 3.23 Espectros FTIR de las moléculas y sus respectivos xerogeles en ciclohexano y acetonitrilo de (a) OAM5, (b) OAM6, (c) OAM8.

Como se observa en la Figura 3.23a correspondiente a la molécula OAM5 se puede observar la banda a 3312 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace N – H de amidas secundarias, Figura 3.23a(a) y su valor correspondiente en sus respectivos xerogeles en ciclohexano y acetonitrilo, Figura 3.23a(b) y 3.23a(c) a 3313 y 3314 cm^{-1} se observa que el desplazamiento no fue tan significativo, lo importante de las gráficas es la disminución en la intensidad de esta banda la cual corrobora la existencia de los puentes de hidrógeno en los geles obtenidos en estos solventes. La segunda banda es la del estiramiento C = O de los ésteres aromáticos cuyos valores de bandas fueron 1711 en ambos y 1713 cm^{-1} respectivamente la disminución de intensidad solamente en el acetonitrilo nos confirma la interacción no covalente (interacción dipolar) con el solvente. Las bandas correspondientes a la flexión fuera del plano de anillos aromáticos 1,4-disustituidos aparecen a $843, 841, 845$ y $770, 767$ y 769 cm^{-1} su disminución en la Figura 3.23a(b) fue mínima, pero se aprecia con una menor intensidad en la figura 3.23a(c). Con respecto a la última banda la que nos confirma presencia de cadenas de más de cuatro átomos de carbono a $694, 694$ y 695 cm^{-1} en la Figura 3.23a(b) y 3.23a(c) se aprecia el decremento muy marcado de esta banda dando como conclusión que las interacciones de Van der Waals están presentes.

De la misma manera en la Figura 3.23b corresponde a la molécula OAM6 en los solventes de ciclohexano y acetonitrilo siendo este último espectro el más pronunciado (Figura 3.23b(b) y 3.23b(c)) las bandas anteriormente mencionadas están en gran proporción con respecto a la molécula original (Figura 3.23b(a)) donde las mismas fuerzas intermoleculares son las causantes de su autoensamblamiento.

Ya por último en la Figura 3.23c es de la molécula OAM8 en su estado xerogel en ciclohexano (Figura 3.23c(b)) se aprecia que las fuerzas con mayor impacto por la disminución de sus picos son las del puente de hidrógeno por el grupo amida, la interacción dipolar del grupo éster, las interacciones del grupo aromático y de la cadena alquílica su reducción fue mínima, pero algo muy interesante sucedió en el acetonitrilo (Figura 3.23c(c)) todas las bandas se redujeron hasta ser algo insignificante comparándolos con sus geles homólogos en OAM5 y OAM6, aquí se puede apreciar claramente el efecto del aumento del número de carbonos en el grupo éster y haciendo una retrospectiva a partir de OAM5 y OAM6 la intensidad de las bandas van disminuyendo, esto significa que el impacto de las interacciones dipolares se incrementan, dando así una explicación a la duración de los geles en este solvente como se vio en la sección 3.5 donde se discutió la

duración para el OAM5 fue de 5.5 meses, para el OAM6, 6.9 meses y finalmente en OAM8 que hasta la fecha no se ha deshecho el gel (8 meses) su estado gel se ha mantenido, todos ellos volviendo a regresar al estado sólido en el solvente que fueron preparados a excepción del OAM8. Además, esta prueba ratifica las fuerzas intermoleculares encontradas por medio de los diagramas de fase (sección 3.6) y UV-Vis (sección 3.7.1).

Esta técnica en los últimos años ha sido publicada en los artículos desde principios de los 2000 hasta la fecha por mencionar a algunos tenemos a George y col. (2003) ^[110] sintetizaron organogeladores de n-alkil perfluoroalcanoamidas cuyas longitudes de cadenas alquílicas fueron de C3, C7, C10, C11, C17 y 18 átomos, en el análisis de FTIR se realizó en el polvo y en estado gel en tetradecano y aceite de silicón donde identificaron las bandas de los enlaces N – H y del C = O a su vez Basak y col. (2012) ^[111] detectaron las bandas correspondientes al grupo amida y carbonilo del éster de sus organogeladores sintetizados a partir de la fenilglicina con grupos éster y largas cadenas alquílicas, las pruebas se hicieron en estado sólido y xerogel en el solvente del heptano interpretando que la disminución de señales de los grupos funcionales anteriormente mencionados lo que confirmo así que las interacciones originadas por el puente de hidrógeno tienen un rol fundamental en la formación de los geles.

3.7.3 Detección de las interacciones de Van der Waals mediante DRX

Otra técnica para la detección de las fuerzas que intervienen en el mecanismo de la formación del gel es la técnica de difracción de rayos X en sus modalidades: ángulo bajo y ángulo amplio, estas dos técnicas se complementan la una a la otra. El ángulo bajo brinda información específica de las interacciones de Van der Waals mientras que a ángulo amplio arroja datos sobre las interacciones π - π , puente de hidrógeno, de las fuerzas de Van der Waals además de una idea de la morfología en ese estado ^[111, 124]. La modalidad utilizada en el proyecto fue la del ángulo amplio.

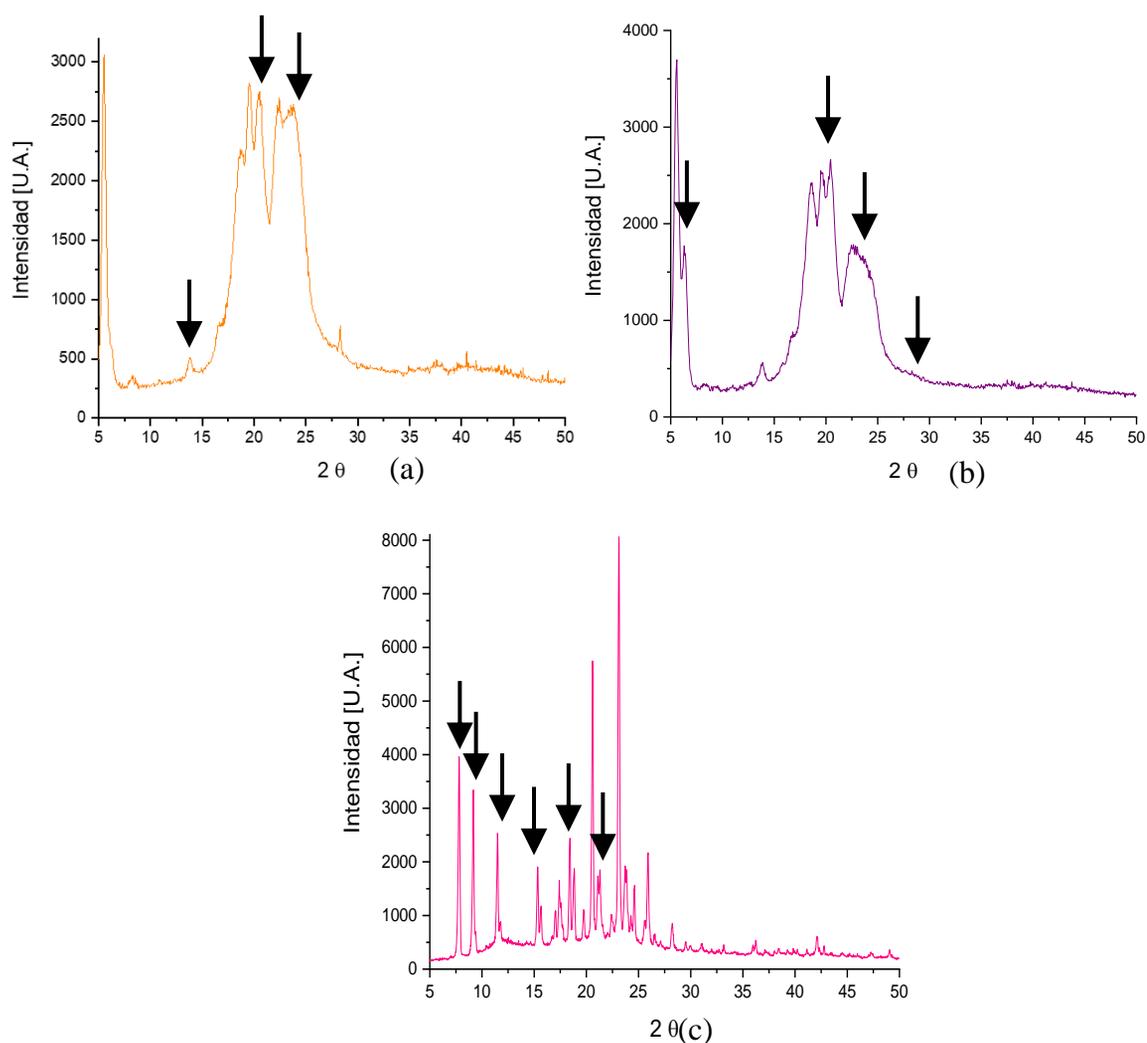


Figura 3.24 Difractogramas de DRX de OAM8 y sus respectivos xerogelos (a) Polvo, (b) Heptano, (c) Ciclohexano.

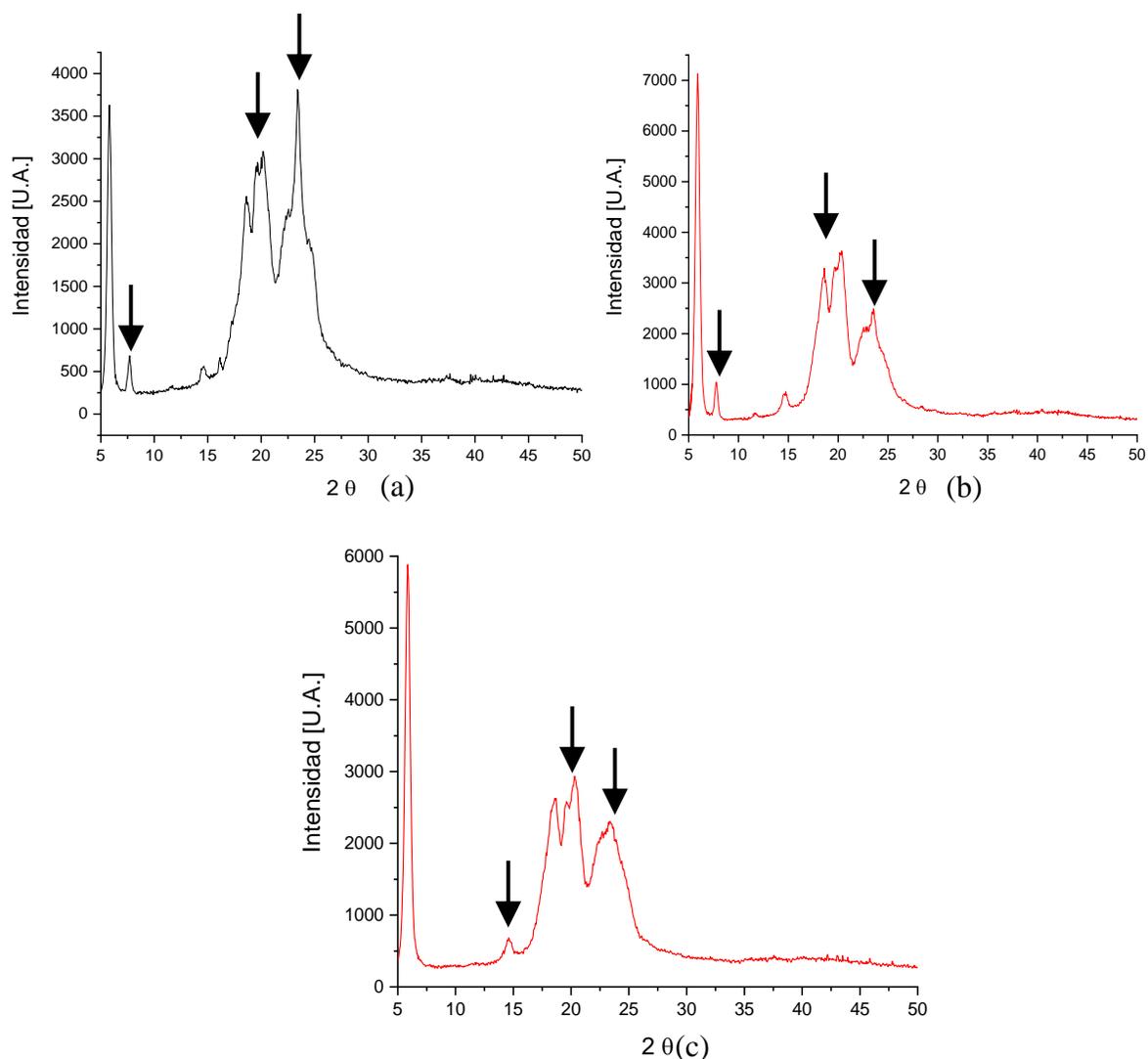


Figura 3.25 Difractogramas de DRX de OAM6 y sus respectivos xerogeles (a) Polvo, (b) Heptano, (c) Ciclohexano.

Como se puede observar en la Figura 3.24 corresponde a OAM8 se observa un rango de picos anchos en el rango de $19.55\text{-}23.85^\circ$ ^[52, 110] (figura 3.24a) para el estado sólido y el xerogel en heptano (Figura 3.24b) en $19.65\text{-}22.7^\circ$ ^[52] estas señales corresponden al empaquetamiento de las cadenas alquílicas y las interacciones $\pi\text{-}\pi$ y puente de hidrógeno ^[25,17].

Los picos alargados y finos del xerogel de OAM8 en ciclohexano, ver Figura 3.24c corresponden a una fase cristalina ordenada ^[114,113], los patrones de picos periódicos a 7.82° , 9.16° , 11.5° , 15.64° y 21.28° indican la existencia de un acomodo lamelar de una dimensión en la estructura del gel ^[113]. El pico a 19.82° corresponde al enlace del puente de hidrógeno; los picos a 19.80° y a 11.76° corresponden al empaquetamiento de las largas cadenas alquílicas ^[52]. Otro pico

a 23.68° pertenece a las interacciones π - π ^[115]proveniente del anillo aromático de la molécula geladora.

La disminución de estos picos del estado sólido al xerogel indica que las moléculas están más compactadas. Mismo caso sucede para la Figura 3.25 para las 3 muestras presentadas de OAM6 exhiben el mismo patrón que OAM8 para el estado sólido (Figura 3.25a) es de 19.6 - 23.45° , el xerogel en heptano a 18.65 - 23.5° (Figura 3.25b) y finalmente el del ciclohexano (Figura 3.25c) 18.6 - 23.45° la razón de este empaquetamiento se debe a un sobre solapamiento de las cadenas alquílicas y de los anillos aromáticos ^[25,114]

3.8 Gelificación Selectiva

Se realizaron las pruebas de gelificación selectiva utilizando los solventes en los cuales las oligoamidas formaron geles fuertes, los cuales fueron: Gasolina Premium, Gasolina Magna y Diésel.

Una vez formado el sistema bifásico agua-combustible con el organogelador 35 mg de organogelador, se sometió a calentamiento a 50 °C y 650 rpm durante 5 min, dando la formación de algunos geles. Debido a esto se cambió el tiempo a 1 h.

En la Figura 3.26 se muestran todos los sistemas bifásicos anteriormente mencionados.

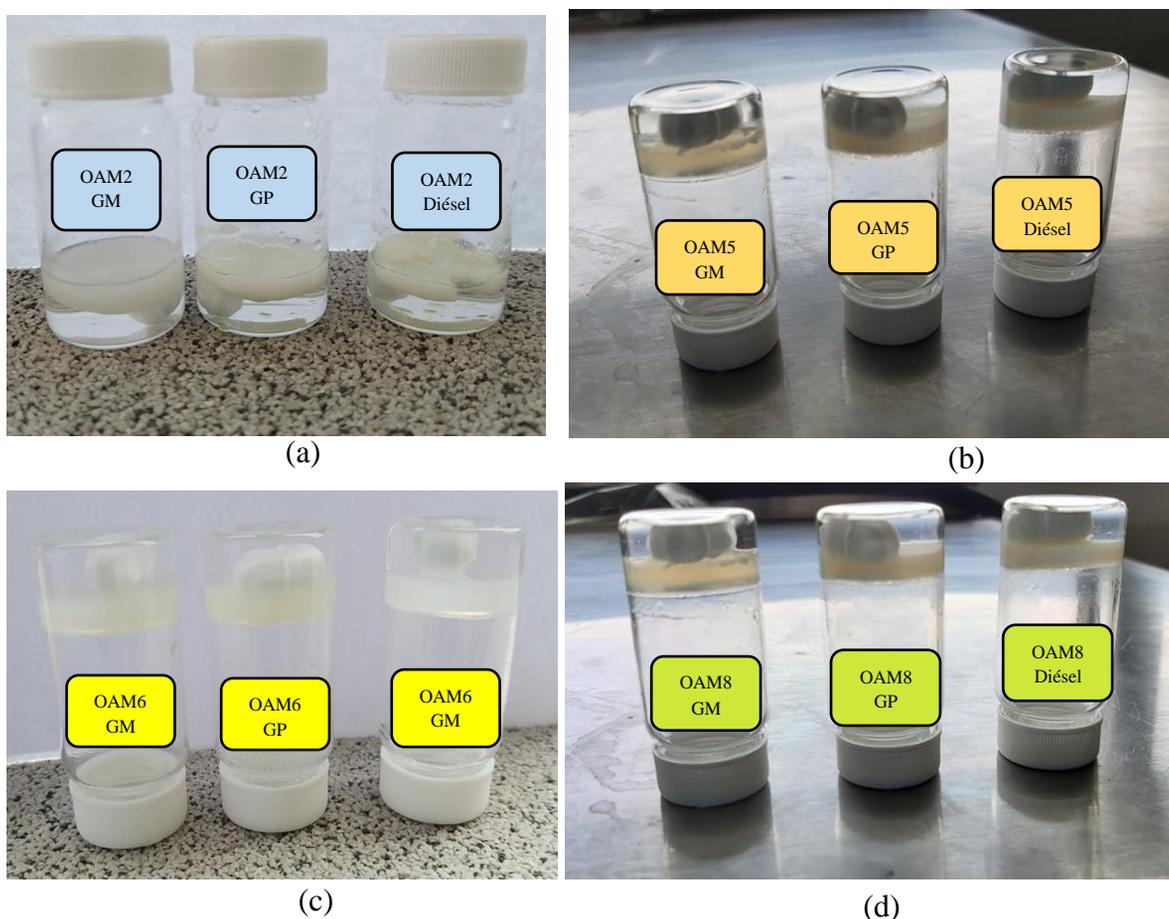


Figura 3.26 Organogeladores de fase selectiva (a) OAM2, (b) OAM5, (c) OAM6, (d) OAM8.

Después de someterlos a este tiempo y darles un tiempo de reposo, la mayoría de los organogeles se formaron exitosamente a excepción de OAM2, cuyo caso se formó emulsión, que no se separó totalmente el combustible de la mezcla bifásica, ver Figura 3.26a. Posteriormente se le aumentó el doble de la cantidad inicial (70 mg) y se volvió a someter a las condiciones ya establecidas, dando como resultado la separación total del combustible del agua pero al someterlo a la prueba del vial invertido el gel no resistió su propio peso.

De acuerdo con la Figura 3.26b OAM5, se observa la separación de las fases, en la parte superior se encuentra el agua junto con el agitador magnético y en la inferior el combustible atrapado en el gel. De la misma forma sucede con el resto de los organogeladores OAM6 y OAM8, Figura 3.26c y 3.26d.

En el transcurso de aproximadamente 4 semanas, se notó que los geles formados OAM5, OAM6 y OAM8 cedieron a la fuerza de la gravedad quedando, flotando sobre al agua, pero el combustible seguía gelificado totalmente. Al pasar 2 semanas más los geles formados en las gasolinas empezaron a degradarse, se procedió a sacarlos y colocarlos en cajas Petri para que se evaporara el solvente y formaran xerogeles. Al correr el tiempo requerido para la formación de los xerogeles se dio solamente para aquellos cuyo solvente fueron las gasolinas, de lo contrario en el diésel el gel se mantuvo firme, como se muestra en la Figura 3.27a, con el transcurso del tiempo aproximadamente 6 meses el xerogel del diésel se ve como se muestra en la Figura 3.27b teniendo un aspecto amarillento oscuro de textura pastosa debido a que el diésel se evaporó los componentes volátiles en su mayoría alcanos quedando solamente compuestos aromáticos y alcanos superiores junto con el colorante que tenía.

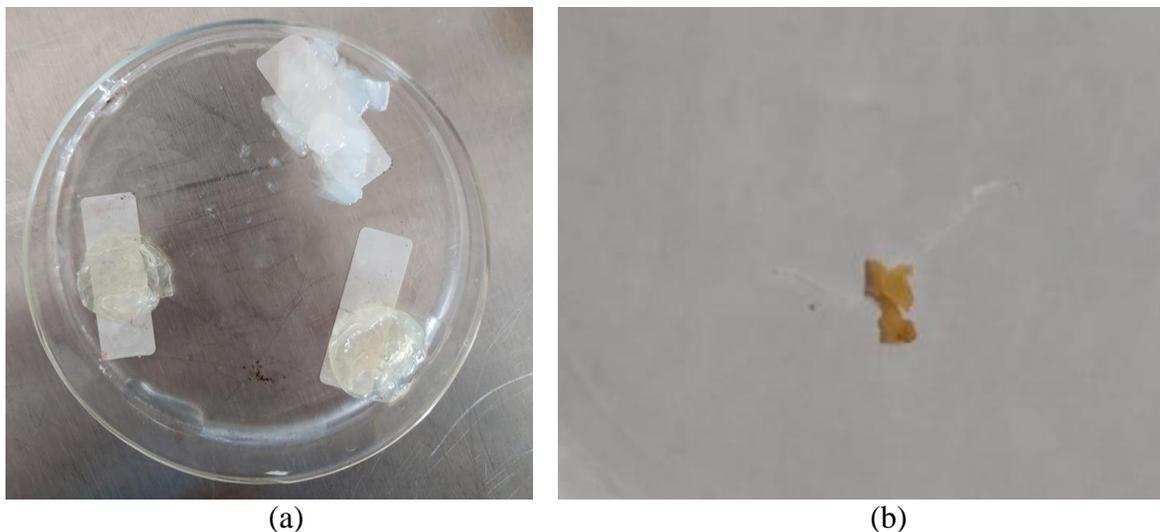


Figura 3.27 Apariencia de los Xerogeles: (a) en Gasolina Magna, Premium y diésel (b) diésel después de 6 meses.

3.9 Análisis Reológico

Para corroborar si los organogeladores son capaces de formar geles verdaderos, se llevó a cabo un barrido de deformación en el rango de 0.1 a 100 Hz para encontrar la RVL (Región Viscoelástica Lineal) para obtener el % de deformación, para posteriormente colocar ese valor en una prueba de barrido de frecuencias. Con base en las pruebas de gelificación selectiva, las muestras preparadas fueron las monoamidas OAM5, OAM6 y OAM8 al 1.5 % w/v en trans-decalina y diésel a dos temperaturas una 25°C, la cual es la más utilizada y la otra a 35°C debido a que es la temperatura promedio de la zona conurbada ^[129,130].

De acuerdo con los resultados obtenidos de los barridos de deformación se optó un valor de 0.1 %. Posteriormente se realizó un barrido de frecuencias con el valor de deformación previamente obtenido para entender las propiedades mecánicas de los geles. En las Figuras 3.28, 3.29, 3.30 y 3.31 se muestran los módulos de almacenamiento (G') y los de pérdida (G'') contra la frecuencia angular de los organogeladores previamente seleccionados de la prueba de deformación a las mismas condiciones de temperatura y solventes con la finalidad de verificar si los organogeladores presentan el comportamiento de ser geles verdaderos.

En la Figura 3.28a correspondiente a OAM5 el valor promedio de G' es de 5517 Pa contra el de G'' 1215 Pa, en la Figura 3.30b correspondiente a OAM6 G' 5489 Pa y G'' 1161 Pa, en la figura 3.30c G' 7994 Pa y G'' 1620 Pa. Se encontró que para estos geles los módulos G' y G'' no se cruzan y G' es mayor que G'' a través de todo el rango de la frecuencia angular para la decalina a 25 °C, dando así la confirmación de un gel verdadero ^[114-118].

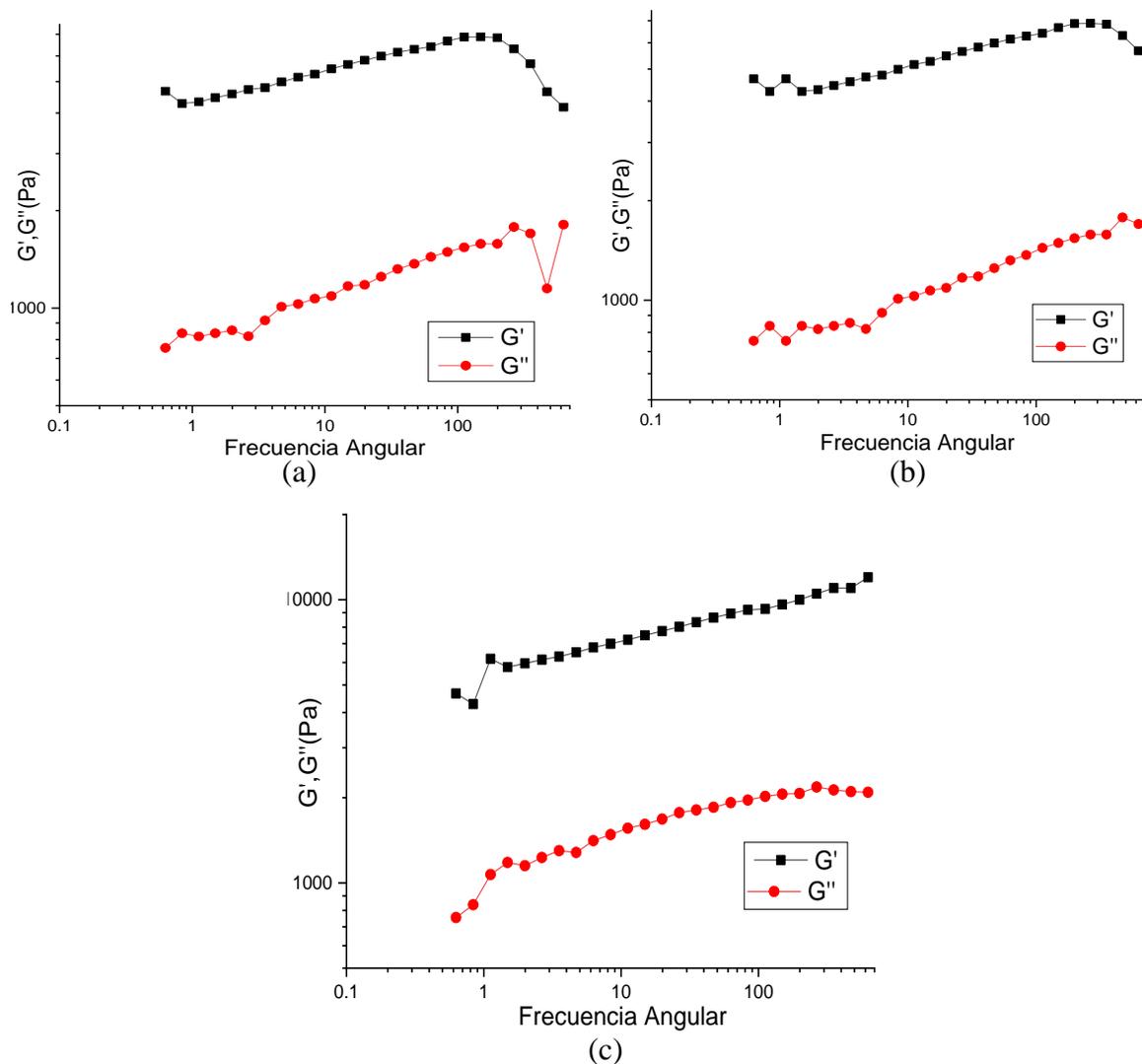


Figura 3.28 Barridos de frecuencia angular de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en decalina a 25 °C.

En la Figura 3.29a correspondiente a OAM5 el valor de G' es de 283 Pa contra el de G'' 30.9 Pa, en la Figura 3.29b G' 459 Pa y G'' 69 Pa, en la figura 3.29c G' 593 Pa y G'' 69. El mismo comportamiento dado en la Figura 3.28, los módulos G' y G'' no se cruzan, y G' es mayor que G'' a través de todo el rango de la frecuencia angular para la decalina a 35 °C, presentando el mismo comportamiento anterior a 25°C [114-118].

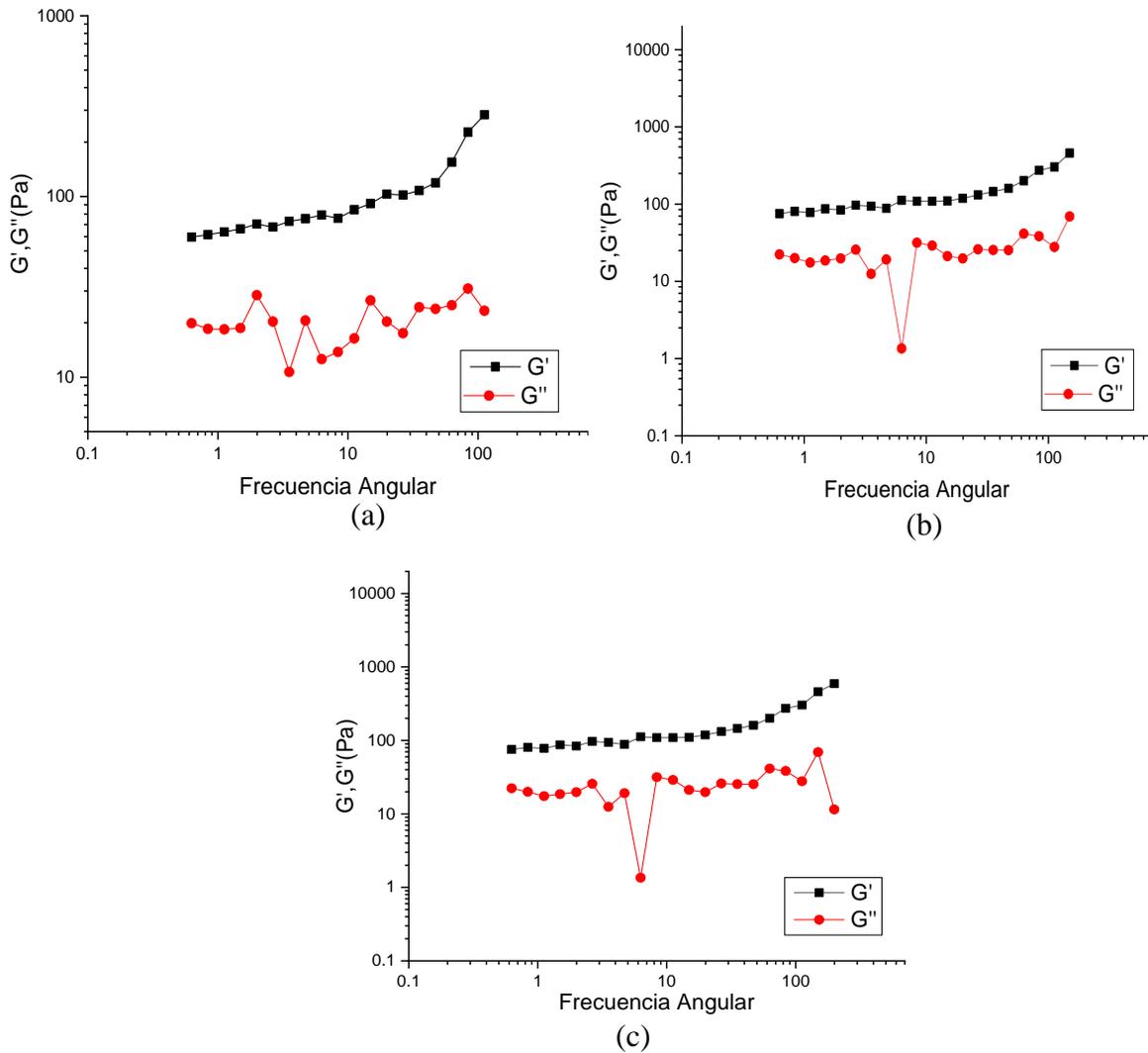


Figura 3.29 Barridos de frecuencia angular de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) en decalina a 35 °C.

En la figura 3.30 se observa el mismo comportamiento que las figuras anteriores $G' > G''$ teniendo valores promedios de G' de 13067, 9401 y 27044 Pa y G'' 2104, 2287 y 6079 Pa de las Figuras 3.31a, 3.31b y 3.31c. Los valores aumentaron significativamente en comparación con la decalina.

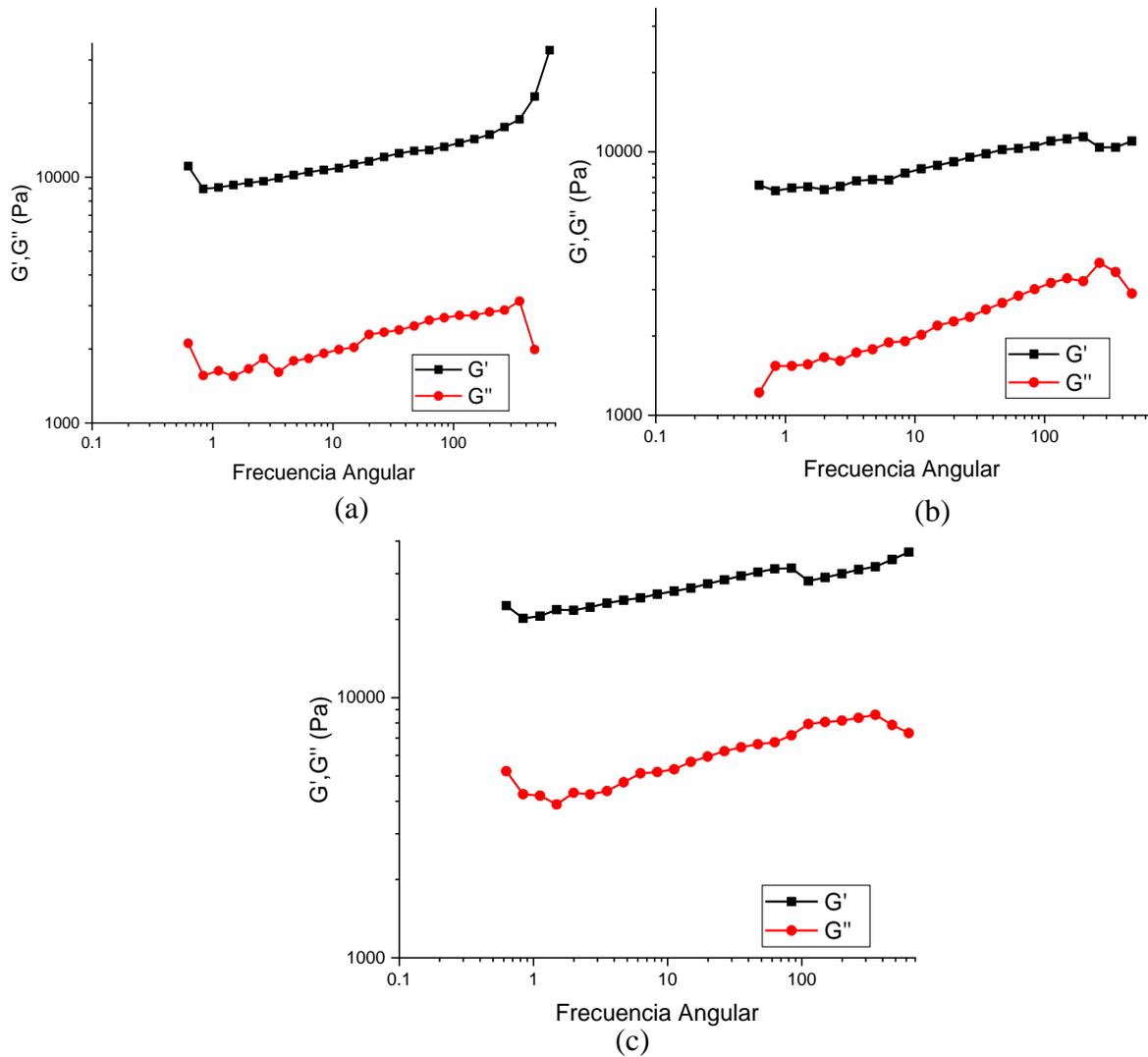


Figura 3.30 Barridos de frecuencia angular de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en diésel a 25°C.

En la figura 3.31 se observa el mismo comportamiento que la figura 3.30 teniendo valores promedios de G' de 1495, 7028 y 2985 Pa y G'' 264, 1367 y 455 Pa de las Figuras 3.31a, 3.31b y 3.31c. Los valores aumentaron significativamente en comparación con la decalina.

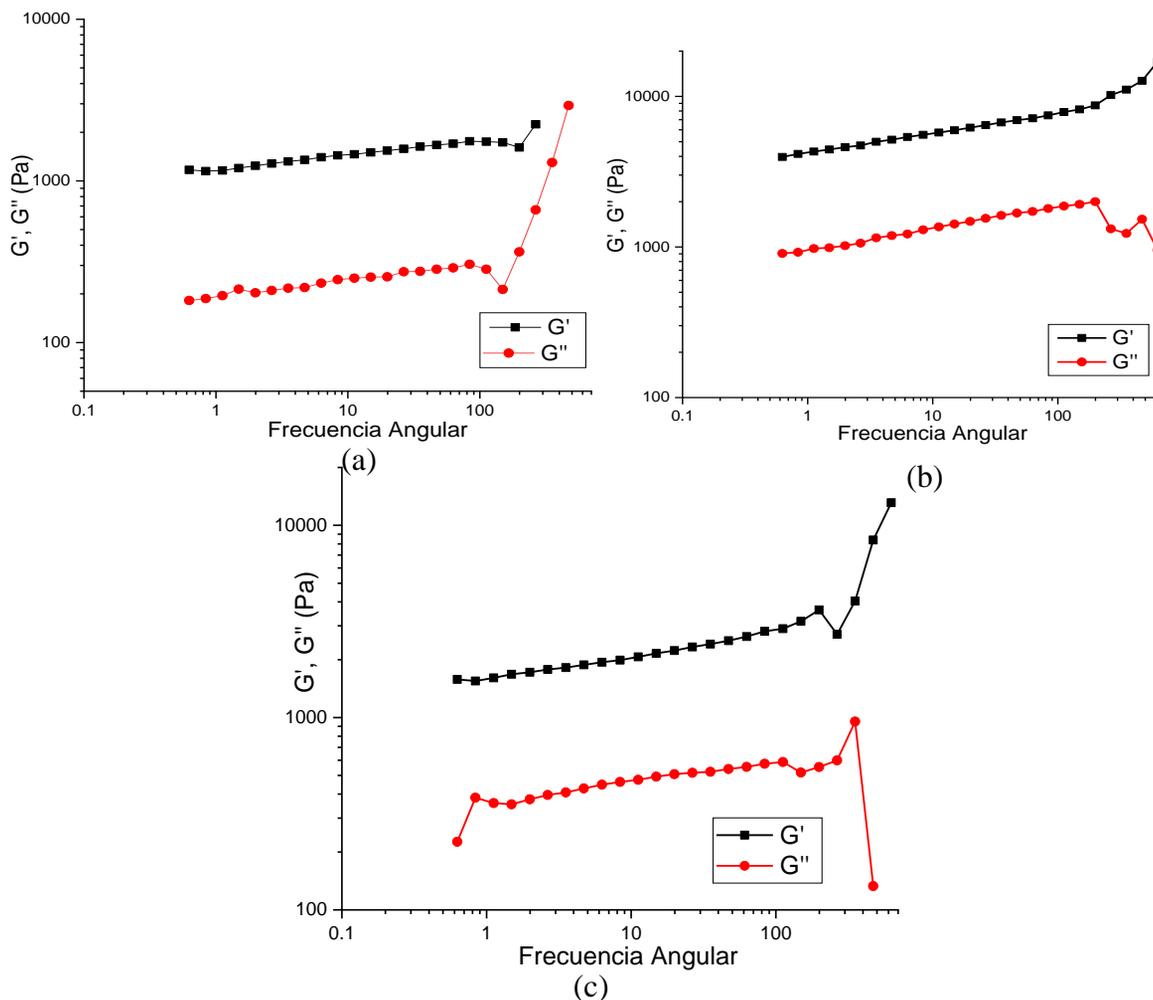


Figura 3.31 Barridos de frecuencia angular de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en diésel a 35°C.

Como se puede apreciar en las Figuras 3.29, 3.31 ocurre un proceso de fusión en los tres geles, esto quiere decir que el estado gel está en la transición de volverse líquido, lo anterior implica que la temperatura es un factor determinante. En la reología de un organogel, generalmente con un aumento de temperatura, la viscosidad y los módulos G' y G'' disminuyen, esta tendencia se atribuye al aumento de la energía cinética entre las fibras, lo cual debilita sus interacciones. Si la

temperatura se sigue aumentando hasta traspasar el valor de crítico, la red tridimensional formada sufre un colapso total, ocasionando que el solvente atrapado fluya libremente ^[116]. Esto se puede corroborar con la disminución de los módulos G' y G'' a pesar de que cada módulo ronda alrededor de los 500 y 70 Pa para la decalina, en el diésel es alrededor de un rango de los 1000-4000 Pa y 100-1000 Pa. Con base a estos resultados los geles en diésel continúan conservando una buena resistencia mecánica a comparación de los de la decalina.

Como lo demuestran los valores de G' es mayor G'' presenta tendencia a incrementar los valores para ambos módulos de los tres organogeladores y la temperatura esto sugiere la naturaleza viscoelástica de los geles, cuando esto pasa el gel se comporta como un material sólido y elástico. Otro factor importante que le dio el aumento a los valores de G' fue el incremento de átomos de carbono en la cadena del grupo éster la variación entre OAM5 cuyo valor en decalina y diésel a 25 °C fueron de y OAM6 de diferencia fue de 28 Pa y 3666 Pa respectivamente mientras que comprados con el diésel OAM8 resultó con valores superiores con promedio de 2491 Pa y 15810 Pa debido a las interacciones moleculares ya mencionadas en los diagramas de fases y puntos de fusión. Comparando los resultados con autores que realizaron esta prueba a % w/v similares tenemos a Mukherejee y col. (2014) ^[22] quienes realizaron estudios reológicos a un gel derivado de la N-acetil glucosamina en diésel a 2 % w/v comprobando que el módulo G' predominaba sobre G'' obteniendo valores de 10^4 lo cual indico una gran fuerza y suavidad. Por su parte Srivastava (2016) ^[117] obtuvieron valores de G' alrededor de 10^2 en diésel a 0.5 % w/v, ya por último Mondal y col (2019) ^[25] obtuvieron valores de G' de sus tres organogeladores alrededor de 10^3 a una concentración de 1.5 % w/v. Como se observa el aumento y disminución de la concentración es un papel clave para obtener valores mayores o menores de G' y G'' para confirmar si es un gel y posee viscoelasticidad, en contraste con nuestro organogeladores que es una molécula simple no tan saturada de grupos funcionales como los antes mencionados. Todos los valores de G' a 25 °C y 35 °C fueron encontrados en la región de la frecuencia angular entre los valores de 1-100 rad/s esto nos indica la formación de geles estables a pesar de presentar un proceso de fusión a 35 °C.

Después de la realización de las pruebas anteriores, se procedió a realizar pruebas de barrido oscilatorio de esfuerzos de corte para medir su resistencia mecánica, donde la τ va de 1 a 300 Pa a una frecuencia de 1 Hz tal como lo realizaron Wang y col. (2021) ^[118].

En las figuras 3.32, 3.33, 3.34 y 3.35 se muestran las gráficas de G' , G'' contra el esfuerzo de corte (Shear Stress) en los solventes y condiciones de temperatura anteriormente utilizados para los barridos de frecuencia.

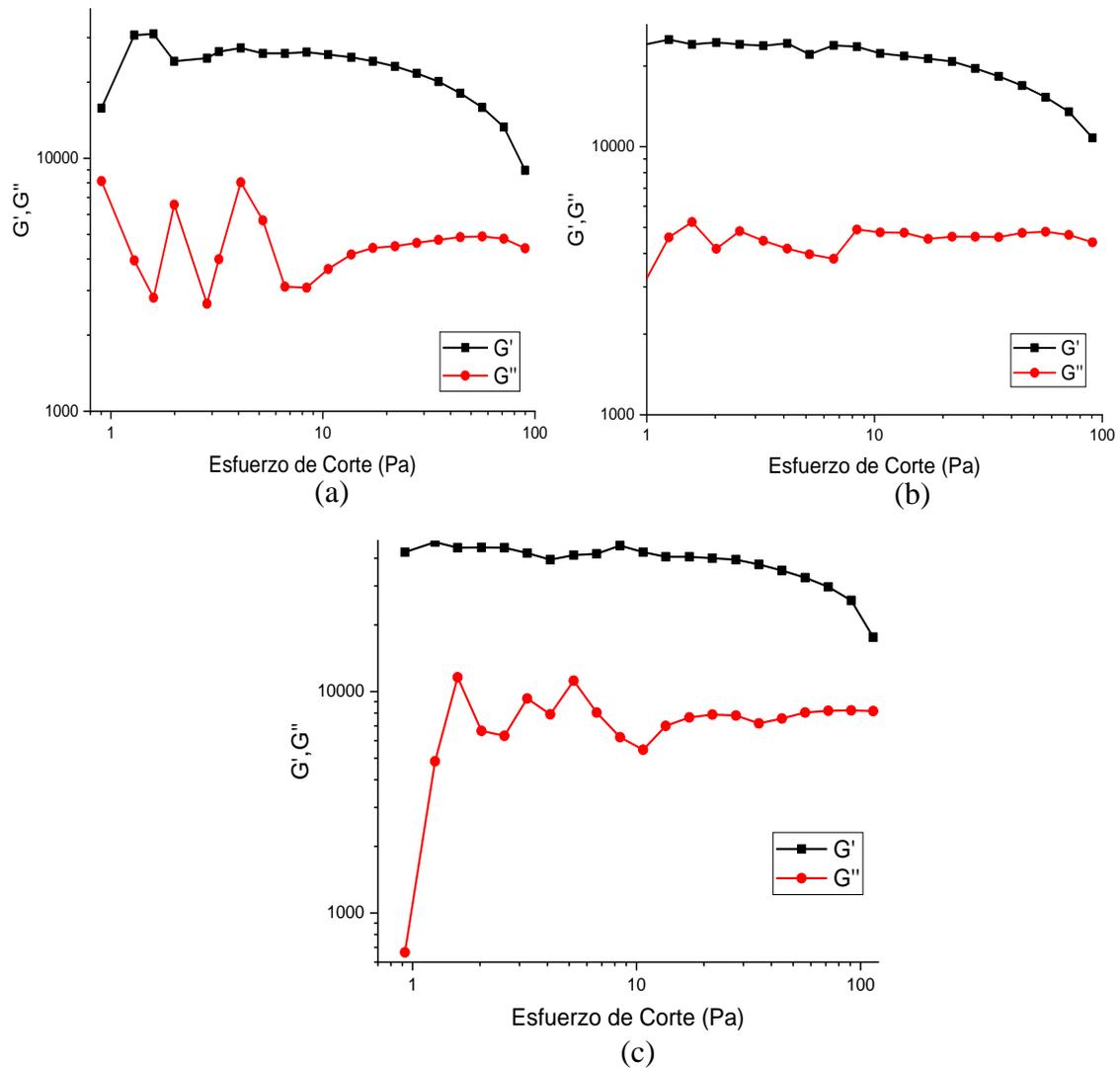


Figura 3.32 Barridos de esfuerzo de corte de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en diésel a 25°C.

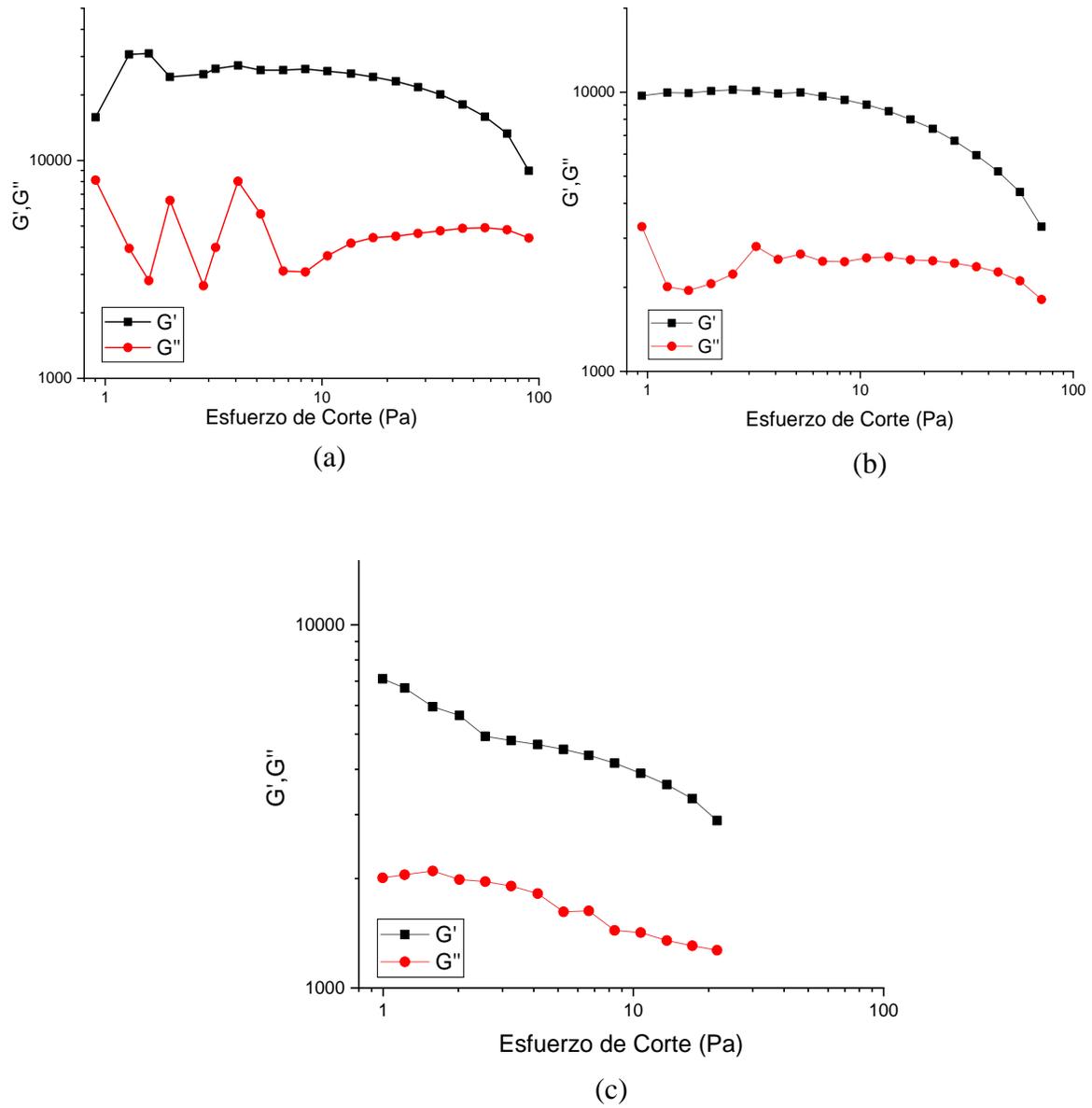


Figura 3.33 Barridos de esfuerzo de corte de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en decalina a 25°C.

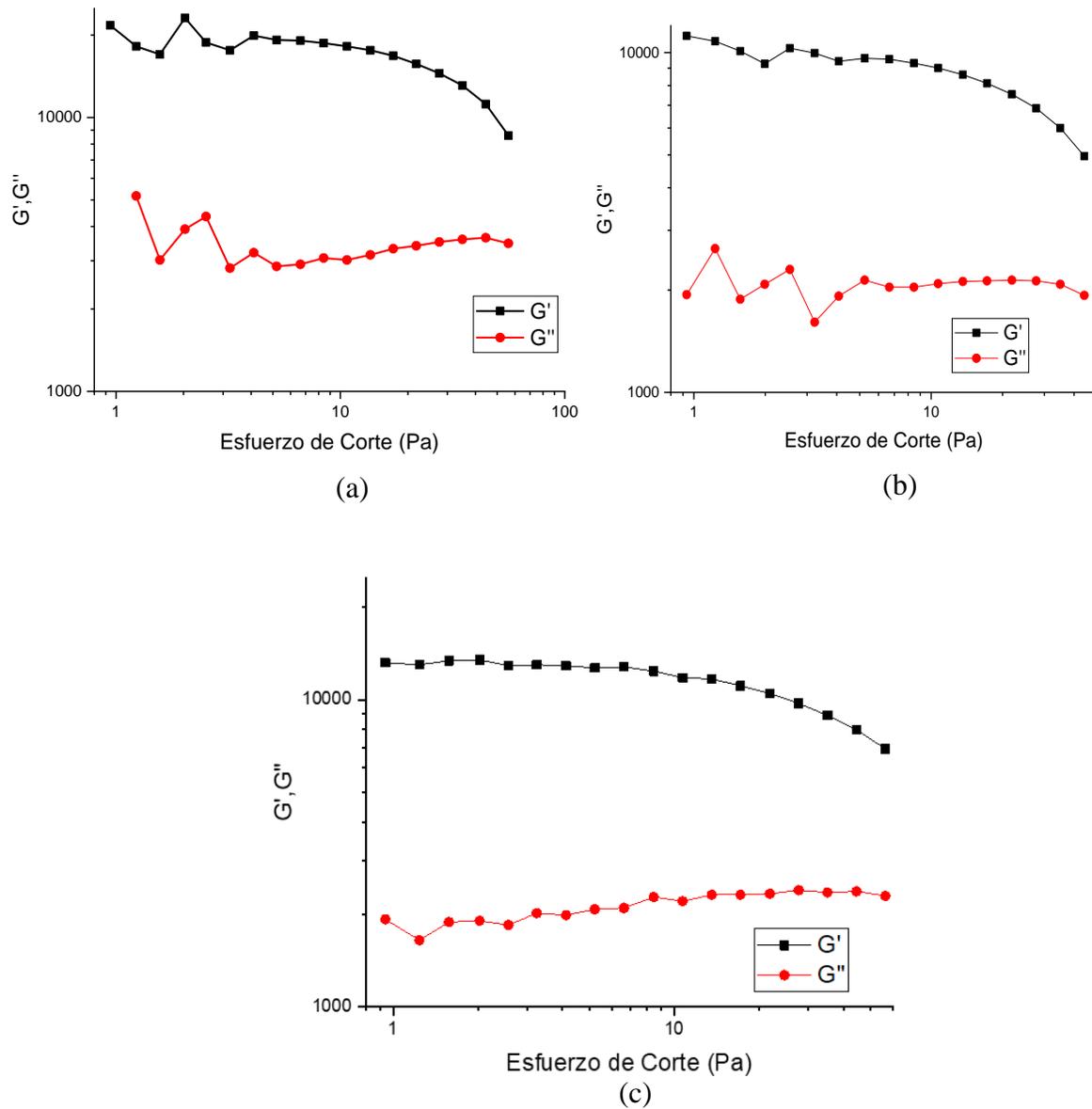


Figura 3.34 Barridos de esfuerzo de corte de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y OAM8 (c) en diésel a 35°C.

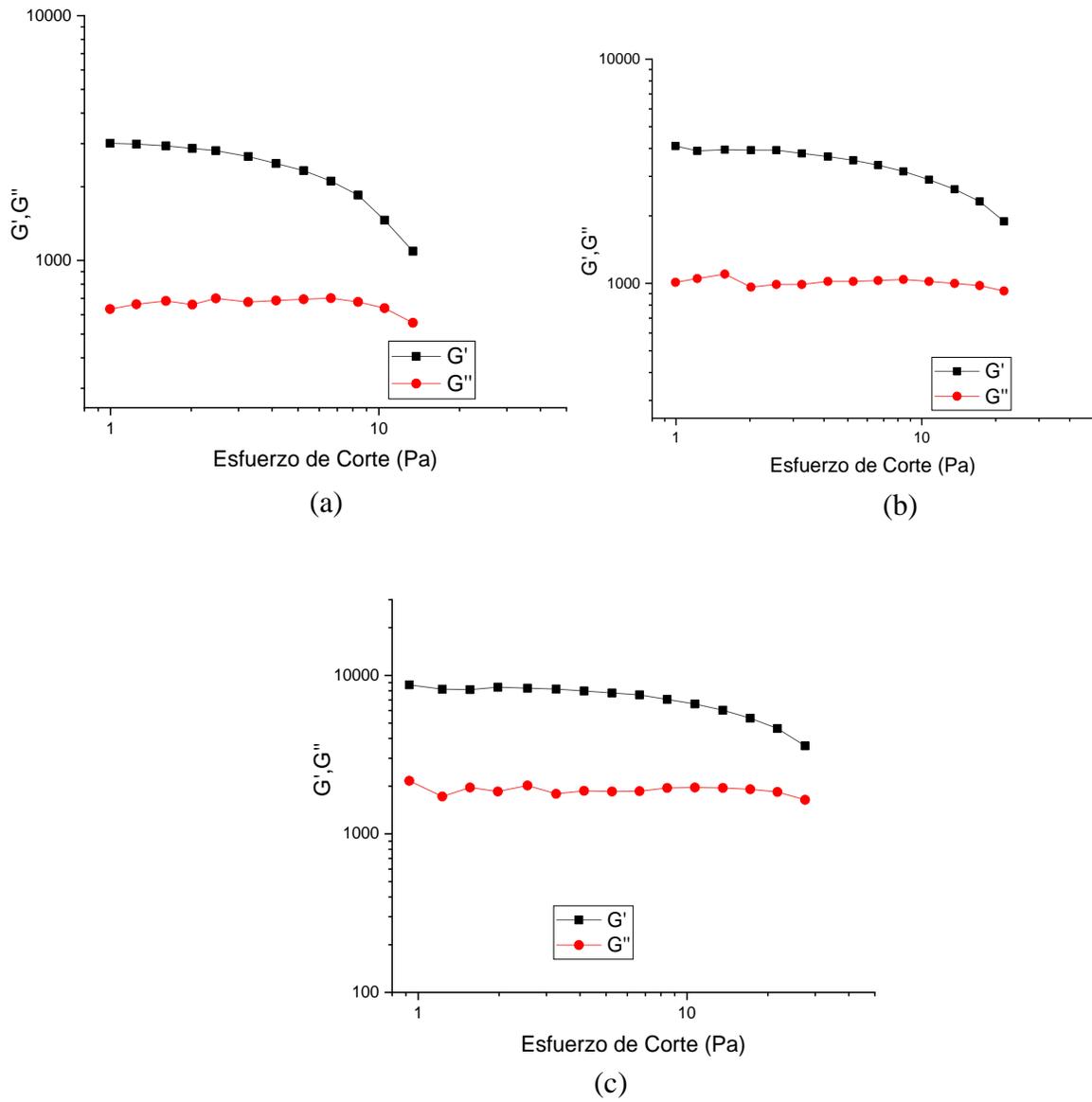


Figura 3.35 Barridos de esfuerzo de corte de los organogeladores (a) OAM5, (b) OAM6 y (c) OAM8 en decalina a 35°C.

Como se aprecia en las Figuras 3.32, 3.33, 3.34 y 3.35 casi alcanzan a cruzarse G' y G'' entonces tendríamos el punto de rigidez del material (geles se deshagan), asimismo el esfuerzo necesario para aplicar no es tan grande para que los geles empiecen a fluir. Se observa el mismo comportamiento que en los barridos de frecuencia angular donde G' es mayor a G'' . Los valores máximos de esfuerzo de corte para OAM5, OAM6 y OAM8 en diésel a 25 °C son los siguientes: 89.9, 90.6, 114 Pa, para decalina son 89.9, 71 y 21.6 Pa. Para los de 35 °C en los solventes ya mencionados son: 56.1, 44.2 y 56.4 Pa, 13.4, 21.6 y 27.5 Pa. Está totalmente claro que el valor más grande para la Figura 3.30 es el de 114 Pa correspondiente a la molécula OAM8 en diésel y de la Figura 3.31 es de 89.9 Pa perteneciendo a OAM5 en decalina. Los valores en el esfuerzo de corte quieren decir tres cosas, la primera que a temperatura ambiente (25 °C) tienen la capacidad suficiente de soportar su propio peso ^[22], eso se comprobó en la prueba de gelificación selectiva (que se vio en la sección 3.8), la segunda que se requiere mayor fuerza mecánica para romper el estado gel a sol ^[121] y la tercera que la matriz del gel con el solvente tiene buena tolerancia a las perturbaciones externas como unas agitaciones suaves a extremas dentro del vial o que no se deshaga al momento de llevarlo de un lugar a otro para realizar un análisis. Para explicar el valor tan bajo de OAM8 en decalina al momento de la realización del gel cuando se estaba calentándose en el solvente y se enfrió a temperatura ambiente, este empezó a formar un gel débil y turbio teniendo que transcurrir 3-4 h para que esté totalmente formado y fuerte, pero en la realización de estas pruebas se recurrió al calentamiento y enfriamiento súbito en el congelador ocasionando que el autoensamblaje no se llevara a cabo como debería ser, provocando que el gel tomado para las mediciones fuera frágil.

3.10 Remoción de combustibles en agua

Para la realización de la prueba de remoción de combustible en agua, se hizo a dos escalas a pequeña y grande. A pequeña escala consistió en un cristizador de 50 de diámetro x 35 mm de altura se vertió una mezcla 1:1 v de diésel con agua (5 ml/5 ml) siendo en g la cantidad de diésel vertido en la mezcla de 4.325 g. Posterior a eso se adicionó 30 mg de OAM6 dando un porcentaje de gelador del 1.5 % w/v, esa mezcla se dejó a temperatura ambiente hasta que se formara una capa de aspecto blancuzco opaco en la superficie, aproximadamente tardó 1 h 39 min, enseguida se procedió a retirar el gel recién formado.

Para analizar qué cantidad de combustible fue el que se removió, se analizó por espectroscopía UV-Vis el agua residual. En la Figura 3.36 se observan las señales producidas de la mezcla bifásica. Posteriormente se procedió a realizar una segunda prueba con agitación mecánica introduciendo un agitador magnético a 900 rpm a la solución para la formación del gel tomo 56 min. Las aguas residuales de la remoción se muestran en la Figura 3.37; en la Figura 3.37(a) corresponde a la que no se le aplicó agitación, en ella cabe resaltar la disminución de las señales fue considerable en comparación de la mezcla bifásica, en la Figura 3.37(b) se le aplicó agitación en ella se percibe que la disminución de las señales fue menor en comparación de la que no se le aplico agitación (Figura 3.37(a)).

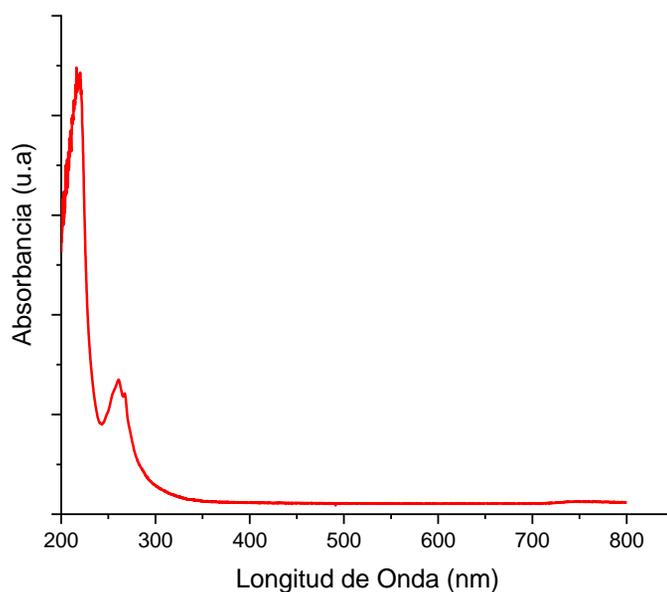


Figura 3.36 UV-Vis de la mezcla bifásica agua-diésel.

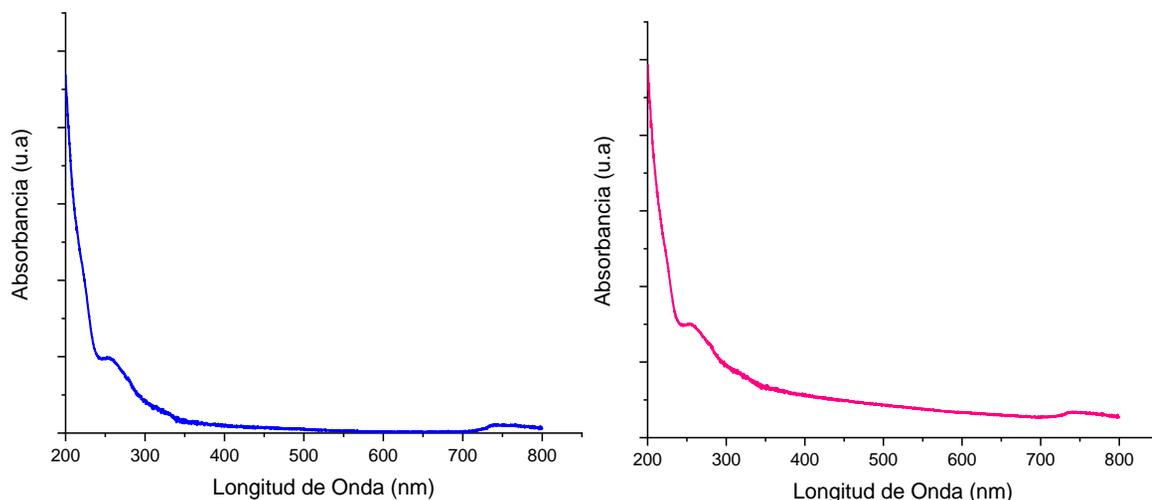


Figura 3.37 UV-Vis del agua residual de la remoción: (a) sin agitación y (b) con agitación.

El porcentaje de remoción se calculó a partir de las áreas bajo la curva de la Figura 3.37, las cuales fueron de 18 (Figura 3.39a) y 41(Figura 3.39b) en la Tabla 3.8 se muestra el porcentaje y la cantidad en g de diésel removido.

Tabla 3.8 Porcentaje de remoción y cantidad en gramos de diésel removido

SIN AGITACIÓN		CON AGITACIÓN	
% Remoción	Cantidad en g	% Remoción	Cantidad en g
84.04	3.634	63.85	2.761

Se procedió a realizar la prueba a escala más grande con un cristizador tamaño 150 mm de diámetro x 75 mm de altura agregando una cantidad de agua de 230 ml con 15 ml de diésel, y 200 mg de OAM6 dando así una concentración de 1.3 % w/v, se utilizaron las dos vías anteriormente utilizadas para la remoción de la mezcla bifásica a pequeña escala, obteniendo los mismos resultados. Se necesitó un mayor tiempo para lograr separar el combustible del cuerpo de agua debido a que su área de superficie era mayor, como se puede ver Figura 3.38 al cabo de 1 h 17 min se empezaba a visualizar la formación del gel.



Figura 3.38 Proceso de remoción de combustible a gran escala.

Al transcurrir el tiempo la mezcla tardaba en formarse. Fue entonces que se decidió aplicarle calentamiento entre 45-50 °C por 20 min, el gel pasó por su estado de solución y se dejó que se enfriara. Al paso de 30 min se formó un gel de aspecto opaco y firme que se transfirió a un matraz como se observa en la Figura 3.39.



Figura 3.39 Diésel recuperado de la prueba a gran escala.

Para comparar estos resultados se buscó en literatura a algunos autores, que hayan recuperado diésel mediante el uso de organogeladores; en la Tabla 3.9 se presenta un resumen del autor, año, grupos funcionales de la molécula, condiciones, tiempo y porcentaje de remoción, así como también los resultados obtenidos en este proyecto.

Tabla 3.9 Estudio comparativo de los diferentes organogeladores aplicados a la remoción del diésel a través de los años

Autor	Año	Grupos funcionales	Condiciones	Tiempo	% Remoción
Trivedi ^[120]	2003	Aromático, sal cuaternaria, halógenos y alcanos cíclicos	Enfriamiento y calentamiento	Unas cuantas horas	No reportó
Jadhav ^[121]	2010	Diéster, grupos hidroxilo (4), éter cíclico y aromático	Organogelador acompañado de un solvente polar (Metanol)	1 hora	No reportó, pero destiló el diésel
Prathap ^[122]	2012	Alcano lineal, grupos hidroxilo (6)	Organogelador con diésel calentado	5 min	92%
Tsai ^[123]	2013	Aromáticos, heterociclo, grupos alcoxi, ciano	Organogelador acompañado de un solvente polar (Acetato de etilo)	Unos minutos	No reportó
Bachl ^[124]	2015	Aromáticos, azo, grupos amida, bencílicos	Organogelador con diésel con ultrasonido	Instantánea	87%
Babu ^[125]	2016	Heterociclo, cadenas alcoxi con aromáticos, grupo carbonilo y una imina	Agregaron el organogelador y siguieron su formación mediante una lámpara UV-Vis	No reportó	93% y después de 5 ciclos 87%
Hong ^[126]	2017	Aromático, amida de longitud variable y ácido carboxílico	Organogelador acompañado de éter de petróleo y diésel y etanol	1 min	No reportó
Mondal ^[25]	2018	Aromático, hidracina y cadenas alcoxi	Organogelador con THF	1 min	87%

Tabla 3.9 Estudio comparativo de los diferentes organogeladores aplicados a la remoción del diésel a través de los años (Continuación)

Autor	Año	Grupos funcionales	Condiciones	Tiempo	% Remoción
Montes	2021	Aromático, grupo amida y un grupo éster	Solamente agregar el organogelador	1 h y 39 min	84% 3 ciclos
			Solamente agregar el organogelador y agitación mecánica	56 min	64 % 2 ciclos

Con base a la Tabla 3.9 la mayoría de estos organogeladores poseen en común en su estructura grupos funcionales uno o varios grupos aromáticos, grupos que le confieran cierta polaridad, además de poder formar interacciones tipo puente de hidrógeno y Van der Waals, comparando con nuestra estructura que cumple con estas características anteriormente mencionadas. Con respecto al tiempo se encuentra entre Trivedi ^[120] y Jadhav ^[121] contrastando con los organogeladores que ellos sintetizaron derivado del manitol variando la longitud de sus grupos ésteres siendo un propil y heptil dando un total de 10 átomos de carbono a los extremos, otro organogelador tiene un aromático como grupo colgante del mismo llegando a la conclusión de que el número de átomos de carbono mejora el proceso de gelificación en semejanza con la molécula OAM6 que contiene un grupo hexilo y de parte de la amida de 17 carbonos dando un total de 23 carbonos, en la parte de la remoción estamos entre Mondal ^[25], Bachl ^[124] se encuentra en el rango que ellos reportaron y Hong ^[126] de su parte gelificó tan rápidamente porque el organogelador monoamida de longitud de parte del nitrógeno es de 10 átomos de carbono, este iba disuelto en un medio gelificante con un solvente no gelificante antes de colocarlo en la prueba bifásica, un punto que tiene él común con el compuesto probado es la longitud de la cadena alquílica de la monoamida es tan solo de 1 átomo de carbono.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados de los análisis y caracterizaciones realizadas se concluye:

- En este estudio se obtuvieron organogeladores tipo monoamida, variando la longitud de la cadena del grupo éster, además de su caracterización y las propiedades de gelificación.
- Mediante las pruebas de caracterización química las cuales fueron FTIR, RMN de ^1H y ^{13}C y la determinación de la temperatura de fusión se comprobó la estructura de las moléculas sintetizadas.
- La tendencia en la determinación de los puntos de fusión brindó una guía para conocer el tipo de fuerzas intermoleculares que estaban presentes en el estado sólido, las cuales fueron las interacciones dipolo-dipolo de parte del grupo éster y puente de hidrógeno del grupo amida, por ende, al incrementar el número de átomos de carbono del grupo éster el intervalo de fusión aumento debido a la disminución de la polaridad y la rigidez en las cadenas alquílicas.
- Las moléculas demostraron mostraron habilidades de gelación en solventes no polares, uno aprótico (acetonitrilo) y mezclas de polares con no polares (gasolinas). Por otro lado, la cantidad de átomos de carbono en el grupo éster jugó un papel importante en la determinación de la CGC en los solventes de n-hexano y ciclohexano cuyo rango fue de 0.3-0.4 y 0.2 % w/v para dichos solventes para las moléculas de OAM2-OAM8 y OAM5-OAM8. De esta conclusión se establece que, si las proporciones de organogelador necesarias para gelificar un gran volumen de solvente son tan bajas, las oligoamidas diseñadas son capaces de establecer una excelente resistencia, selectividad y direccionalidad.
- En el caso de OAM2 se necesitó aumentar hasta el 8% w/v para los combustibles debido al contenido en ellos y que sus interacciones moleculares eran lo suficientemente débiles para lograrlo. Sin embargo, el descubrimiento de la zona de plateau para OAM6 requiere la realización de estudios más profundos para explicar la aparición de esta zona.

- Se demostró teóricamente por medio de la ecuación de Van't Hoff aplicada sobre los diagramas de fase cuáles eran las interacciones moleculares presentes en los geles en los solventes seleccionados los cuales fueron: acetonitrilo, n-hexano y ciclohexano, todos ellos demostraron valores de entalpías altos que solamente entraban en el rango de una o dos fuerzas, de acuerdo con la bibliografía se trataba de la suma de varias fuerzas moleculares entre las cuales estaban las interacciones π - π , Van der Waals, puente de hidrógeno.
- Por medio de espectroscopía UV-vis se comprobó la interacción aromática o π - π de las cuatro oligoamidas; estas interacciones favorecen la formación de agregados tipo H.
- A través de la técnica de FTIR se corroboró que las interacciones puentes de hidrógeno y las de Van der Waals e interacciones dipolares son los responsables de la gelificación.
- Por otro lado, la técnica de DRX nos permitió identificar las fuerzas presentes en el estado sólido, así como sus respectivos xerogeles, haciendo presente que las interacciones π - π , puente de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals provenientes de las cadenas alquílicas son las notables. Adicionalmente, la molécula OAM8 en ciclohexano mostró una estructura cristalina con una morfología característica de acomodo lamelar.
- Con respecto a la gelificación selectiva en mezclas bifásicas agua-combustible se denota la importancia del tamaño de la cadena alquílica del grupo éster debió que solamente OAM5 a OAM8 con solamente 35 mg lograron separar con éxito el combustible además de presentar una excelente resistencia mecánica en contra de la gravedad, caso contrario a OAM2 que necesitó el doble de cantidad para lograr separación, y demostró ser un gel con cualidades débiles.

- En las pruebas reológicas se observó que los valores de G' son mayores a G'' demostrando que se obtuvieron materiales viscoelásticos de tipo geles verdaderos, de igual forma se comprobó lo observado en las pruebas de gelificación selectiva que fue su gran resistencia mecánica y tolerancia a las perturbaciones externas suaves a pesar de que solo estaba a una concentración de 1.5 % w/v. Otro aspecto que hay que destacar es que a temperaturas mayores de 35°C los geles presentan un proceso de fusión, esto nos indica que el gel se encuentra en los límites de transformarse en solución.
- Una recomendación es repetir los análisis reológicos a las mismas condiciones y muestras a mayor concentración, generalmente se usan al 5% para observar si los valores de G' y G'' aumentan.
- Con base en los resultados de las pruebas de remoción se concluyó que la molécula utilizada OAM6 sí es adecuada para la aplicación; de la misma manera serían sus homólogos OAM5 y OAM8. Se destaca que las condiciones a las que se lleve a cabo la prueba son fundamentales tales como el área y la temperatura en la fue llevada a cabo. Otro aspecto importante es el porcentaje de remoción que fue del 84% para ser una molécula relativamente sencilla comparada con lo complejas de otras reportadas en la literatura a condiciones sin calentamiento y solamente agregar el sólido al combustible fue un resultado satisfactorio, además de ser sometido a tres ciclos.
- Otra recomendación es estudiar los factores que intervienen para mejorar la eficiencia de remoción del diésel en agua especialmente los siguientes: utilizar otro estímulo para lograr la gelificación como el ultrasonido o usar un solvente o mezcla de ellos además del calentamiento y enfriamiento, el área superficial donde se encuentre el derrame.

Referencias

- [1] Fingas, M. (2012). *The Basics of Oil Spill Cleanup (English Edition) (3.a ed.)*. CRC Press.
- [2] Mosss, L. (2018). The 13 Largest Oil Spills in History. Treehugger. Recuperado 20-11-24, de <https://www.treehugger.com/the-largest-oil-spills-in-history-4863988>.
- [3] Hum, G.; Hamza, H. (2016). Strategies for mitigating the impact of dilbit released into marine environments. <https://showcase.iae.alberta.ca/SIIS.Public/EIPA/ViewDocument.aspxDocumentId=66734>.
- [4] Lee, K.; Boufadel, M.; Chen, B.; Foght, J.; Hodson, P.; Swanson, S.; Venosa, A. (2015). Recuperado 29-11-24. The behaviour and environmental impacts of crude oil released into aqueous environments. <https://rsc-src.ca/en/behaviour-and-environmental-impacts-crude-oil-released-into-aqueous-environments>.
- [5] Idris, J., Ahmad, Z., Eyu, G., & Chukwuekezie, C. S. (2013). Oil Spills Hazard and Sustainable Mitigation Approach: A Review. *Advanced Materials Research*, 845, 955–959. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.845.955>.
- [6] National Academies of Sciences Engineering and Medicine, Studies, D. O. E. A. L., Technology, B. O. C. S. A., & Environment, C. O. T. E. O. D. B. O. T. (2016). *Spills of Diluted Bitumen from Pipelines: A Comparative Study of Environmental Fate, Effects, and Response (Illustrated ed.)*. National Academies Press.
- [7] Bhattacharya, S., & Krishnan-Ghosh, Y. (2001). First report of phase selective gelation of oil from oil/water mixtures. Possible implications toward containing oil spills. *Chemical Communications*, 2, 185–186. <https://doi.org/10.1039/b007848o>.
- [8] Terech, P., & Weiss, R. G. (1997). Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels. *Chemical Reviews*, 97(8), 3133–3160. <https://doi.org/10.1021/cr9700282>.

- [9] Abdallah, D. J.; Weiss, R. G. Organogels and low molecular mass organic gelators. *Adv. Mater.*, Vol.12, 2000, pág. 1237–1247. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200009\)12:17%3C1237::AID-ADMA1237%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200009)12:17%3C1237::AID-ADMA1237%3E3.0.CO;2-B).
- [10] Suzuki, M., Sato, T., Kurose, A., Shirai, H., & Hanabusa, K. (2005). New low-molecular weight gelators based on l-valine and l-isoleucine with various terminal groups. *Tetrahedron Letters*, 46(16), 2741–2745. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.02.144>.
- [11] Bohidar, H. B., Osada, Y., Dubin, P., American Chemical Society. Meeting, & American Chemical Society. Division of Polymer Chemistry. (2003). *Polymer Gels*. American Chemical Society.
- [12] Amabilino, D. B., Smith, D. K., & Steed, J. W. (2017). Supramolecular materials. *Chemical Society Reviews*, 46(9), 2404–2420. <https://doi.org/10.1039/c7cs00163k>.
- [13] Ghosh, S., Praveen, V. K., & Ajayaghosh, A. (2016). The Chemistry and Applications of π -Gels. *Annual Review of Materials Research*, 46(1), 235–262. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031557>.
- [14] de Loos, M., Friggeri, A., van Esch, J., Kellogg, R. M., & Feringa, B. L. (2005). Cyclohexane bis-urea compounds for the gelation of water and aqueous solutions. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 3(9), 1631. <https://doi.org/10.1039/b500837a>.
- [15] USEPA-Water quality office, Gelling crude oils to reduce marine pollution from tanker oil spills, Water pollution control research series 15080DJN 1/71, U.S. government printing office, Washington D.C. 20402, 1971.
- [16] T. Saito, Y. Matsuzawa, S. Ninagawa, M. Honna, M. Takesada and M. Takehara, US Pat., 3969087 A, 1976. 19 t. Kobayashi, Y. Kawashima, M. Yoshimura, M. Sugiura, T. Nobe and S. Fujimoto, US Pat., 4502975, 1985.

- [17] T. Kobayashi, Y. Kawashima, M. Yoshimura, M. Sugiura, T. Nobe and S. Fujimoto, US Pat., 4502975, 1985.
- [18] Isare, B., Petit, L., Bugnet, E., Vincent, R., Lapalu, L., Sautet, P., & Bouteiller, L. (2009). The Weak Help the Strong: Low-Molar-Mass Organogelators Harden Bitumen. *Langmuir*, 25(15), 8400–8403. <https://doi.org/10.1021/la804086h>.
- [19] Weiss, R. G., & Terech, P. (2016). *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks* (Softcover Reprint of the Original 1st 2006 ed.). Springer.
- [20] Simon, F. X., Nguyen, T. T. T., Díaz, N., Schmutz, M., Demé, B., Jestin, J., Combet, J., & Mésini, P. J. (2013). Self-assembling properties of a series of homologous ester-diamides – from ribbons to nanotubes. *Soft Matter*, 9(35), 8483. <https://doi.org/10.1039/c3sm51369f>.
- [21] Ren, C., Chen, F., Zhou, F., Shen, J., Su, H., & Zeng, H. (2016). Low-Cost Phase-Selective Organogelators for Rapid Gelation of Crude Oils at Room Temperature. *Langmuir*, 32(50), 13510–13516. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04027>.
- [22] Mukherjee, S., Shang, C., Chen, X., Chang, X., Liu, K., Yu, C., & Fang, Y. (2014). N-Acetylglucosamine-based efficient, phase-selective organogelators for oil spill remediation. *Chem. Commun.*, 50(90), 13940–13943. <https://doi.org/10.1039/c4cc06024e>.
- [23] Zhuan, C., Li, Y., Yuan, X., Zhao, J., & Hou, X. (2018). A sorbitol-based phase-selective organogelator for crude oil spills treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(6), 47052. <https://doi.org/10.1002/app.47052>.
- [24] Zhang, T.; Chunxue, Z; Xiangyang, CHE.; Binglian, BAI.; Min, L. Benzohydrazide Derivates: Gelation and Application in Oil Spill Recovery. *Chem.Res.Chinese Universities*. 2019.

- [25] Mondal, S., Bairi, P., Das, S., & Nandi, A. K. (2019). Phase selective organogel from an imine based gelator for use in oil spill recovery. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(1), 381–392. <https://doi.org/10.1039/c8ta09732a>.
- [26] Majumder, L., Chatterjee, M., Bera, K., Maiti, N. C., & Banerji, B. (2019). Solvent-Assisted Tyrosine-Based Dipeptide Forms Low-Molecular Weight Gel: Preparation and Its Potential Use in Dye Removal and Oil Spillage Separation from Water. *ACS Omega*, 4(11), 14411–14419. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01301>.
- [27] Das, A., Naskar, S., Dhar, M., & Manna, U. (2021). Rapid and Scalable Synthesis of a Vanillin-Based Organogelator and Its Durable Composite for a Comprehensive Remediation of Crude-Oil Spillages. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(39), 46803–46812. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14640>.
- [28] Bourne, Joel K. Jr. Un dilema profundo. *Petróleo en el Golfo de México, Capas de la vida*. En: El derrame, reportaje especial. National Geographic, octubre del 2020. 32p.
- [29] Morrison, R., & Boyd, R. (1985). *Química orgánica*. México: Fondo Educativo Interamericano.
- [30] Botello, A., Rendón-Von, J., Gold-Bouchot, G., & Agraz-Hernández, C. (2005). *Golfo de México: Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias (2a ed.)*. México: Univ. Autónoma de Campeche: Univ. Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología.
- [31] Olgúin, E., Hernández, M., & Sánchez, G. (2007). Contaminación de manglares por hidrocarburos y estrategias de biorremediación, fitorremediación y restauración. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 23 (3): 139-154.
- [32] Banerjee, S. S., Joshi, M. V., & Jayaram, R. V. (2006). Treatment of oil spills using organo-fly ash. *Desalination*, 195(1–3), 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.038>.

[33] Mohit, A. (2021, 6 enero). What is an Oil Spill at Sea: Drills, Prevention and Methods of Cleanup? *Marine Insight*. Recuperado 15 de mayo de 2021, de <https://www.marineinsight.com/environment/what-is-an-oil-spill-at-sea/>.

[34] Motta, F. L., Stoyanov, S. R., & Soares, J. B. (2018). Application of solidifiers for oil spill containment: A review. *Chemosphere*, 194, 837–846. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.103>

[35] I. (2021, 29 marzo). TIP 08: Use of sorbent materials in oil spill response. ITOPF. Recuperado 16 de abril de 2021, de <https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/tip-08-use-of-sorbent-materials-in-oil-spill-response/>.

[36] Bazargan, A., Tan, J., & McKay, G. (2014). Standardization of Oil Sorbent Performance Testing. *Journal of Testing and Evaluation*, 43(6), 20140227. <https://doi.org/10.1520/jte20140227>.

[37] Cortez, J. S. A., Kharisov, B. I., Quezada, T. E. S., & García, T. C. H. (2016). Micro- and nanoporous materials capable of absorbing solvents and oils reversibly: the state of the art. *Petroleum Science*, 14(1), 84–104. <https://doi.org/10.1007/s12182-016-0143-0>.

[38] Sun, R. *Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels*; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2010.

[39] Cornwell, D. J., & Smith, D. K. (2015). Expanding the scope of gels – combining polymers with low-molecular-weight gelators to yield modified self-assembling smart materials with high-tech applications. *Materials Horizons*, 2(3), 279–293. <https://doi.org/10.1039/c4mh00245h>.

[40] Bohidar, H. B.; Dubin, P.; Osada, Y.; Eds. *Polymer Gels: Fundamentals and Applications*, 1st, ed.; American Chemical Society: Washington, 2002.

- [41] Yan, X., Wang, F., Zheng, B., & Huang, F. (2012). Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials. *Chemical Society Reviews*, 41(18), 6042. <https://doi.org/10.1039/c2cs35091b>.
- [42] Raeburn, J., Zamith Cardoso, A., & Adams, D. J. (2013). The importance of the self-assembly process to control mechanical properties of low molecular weight hydrogels. *Chemical Society Reviews*, 42(12), 5143. <https://doi.org/10.1039/c3cs60030k>.
- [43] Draper, E. R., & Adams, D. J. (2016). Photoresponsive gelators. *Chemical Communications*, 52(53), 8196–8206. <https://doi.org/10.1039/c6cc03485c>.
- [44] Yao, H., Yang, L. P., He, Z. F., Li, J. R., & Jiang, W. (2017). A phase-selective, bis-urea organogelator with a curved bis-naphthalene core. *Chinese Chemical Letters*, 28(4), 782–786. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.12.031>.
- [45] Sahoo, S., Kumar, N., Bhattacharya, C., Sagiri, S. S., Jain, K., Pal, K., Ray, S. S., & Nayak, B. (2011). Organogels: Properties and Applications in Drug Delivery. *Designed Monomers and Polymers*, 14(2), 95–108. <https://doi.org/10.1163/138577211x555721>.
- [46] Skilling, K. J., Citossi, F., Bradshaw, T. D., Ashford, M., Kellam, B., & Marlow, M. (2014). Insights into low molecular mass organic gelators: a focus on drug delivery and tissue engineering applications. *Soft Matter*, 10(2), 237–256. <https://doi.org/10.1039/c3sm52244j>.
- [47] Yeligar, Veerendra. (2014). ORGANOGEL: FACTORS AND ITS IMPORTANCE. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*. 4. 758-773
- [48] Sangeetha, N. M., & Maitra, U. (2005). Supramolecular gels: Functions and uses. *Chemical Society Reviews*, 34(10), 821. <https://doi.org/10.1039/b417081b>.

- [49] G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith and W.A. Wakeham, *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*, Oxford University Press, Oxford, 1981.
- [50] A.D. Buckingham, A.C. Legon and S.M. Robers, *Principles of Molecular Recognition*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993.
- [51] N.W. Alcock, *Bonding and Structure*, Ellis-Horwood, Chichester, 1990.
- [52] Beatriu, E.; Miravet, F. J. *Functional Molecular Gels*. RSC Soft Matter. 2014.
- [53] Brown, W. H., Iverson, B. L., Anslyn, E., & Foote, C. S. (2017). *Bundle: Organic Chemistry, Loose-leaf Version, 8th + OWLv2 with MindTap Reader, 4 terms (24 months) Printed Access Card (8 Pck Lslf ed.)*. Brooks/Cole Pub Co.
- [54] C.A. Hunter and J.K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 5525.
- [55] Cragg, P. J. *Supramolecular Chemistry*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA December 15, 2016, pp 1–44. <https://doi.org/doi:10.1002/0471238961.suprcrag.a01.pub2>.
- [56] Zapién-Castillo, S., Díaz-Zavala, N. P., Melo-Banda, J. A., Schwaller, D., Lamps, J. P., Schmutz, M., Combet, J., & Mésini, P. J. (2020). Structure of Nanotubes Self-Assembled from a Monoamide Organogelator. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(14), 4960. <https://doi.org/10.3390/ijms21144960>.
- [57] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric Identification of Organic Compounds (8th Revised ed.)*. Wiley.

[58] Ramírez-Salas, V. (2014). Síntesis y caracterización de organogeladores tipo éter, tesis de doctorado. División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Tam.

[59] McMurry, J. (2017). Determinación de la estructura: Espectrometría de masas y espectroscopía infrarroja. En Química Orgánica (Novena Edición ed., pp. 371–381). Cengage Learning.

[60] Klein, D. (Ed.). (2014). Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. En Química Orgánica (Primera edición ed., pp. 719-723). Editorial Médica Panamericana.

[61] Alberg, Hofmeister, Schatz, Hammond, D. G., Gretchen E., Paul F., Christian N. (2014). Melting Points and Melting Ranges. En J. R. Mohrig (Ed.), Laboratory Techniques in Organic Chemistry (Fourth Edition ed., pp. 212-219). W.H. Freeman and Company.

[62] Zapién-Castillo, S. (2020). Síntesis y autoensamblaje de organogeladores tipo amida para la obtención de nanotubos, tesis de doctorado. División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Tam.

[63] Yurkanis Bruice, P. (Ed.). (2008). Espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja y espectroscopia ultravioleta/visible. En Química orgánica (Quinta edición ed., pp. 530-544). Pearson Prentice Hall.

[64] Arregoita-Quezada (2018). Síntesis y caracterización fisicoquímica de óxidos de circonio modificados con boro y praseodimio, tesis de doctorado. División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Tam.

[65] Mezger, T. G. (Ed.). (2014). Coating Compendia. The Rheology Handbook (Fourth Edition ed., pp. 116-123). Vincentz Network.

[66] Ghosh, S.; Li, X-Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Chem. Eur. J. 2008, 14, 11343.

[67] Shibatomi, K., Kotozaki, M., Sasaki, N., Fujisawa, I., & Iwasa, S. (2015). Williamson Ether Synthesis with Phenols at a Tertiary Stereogenic Carbon: Formal Enantioselective Phenoxylation of β -Keto Esters. Chemistry – A European Journal, 21(40), 14095–14098. <https://doi.org/10.1002/chem.201502042>.

[68] Schoenmakers, S. M. C., van den Bersselaar, B. W. L., Dhiman, S., Su, L., & Palmans, A. R. A. (2021). Facilitating functionalization of benzene-1,3,5-tricarboxamides by switching amide connectivity. Organic & Biomolecular Chemistry. Published. <https://doi.org/10.1039/d1ob01587g>.

[69] Karty, J., M. M. Melzmer (2018). Structure Determination 1 Ultraviolet–Visible and Infrared Spectroscopies. Organic Chemistry Principles and Mechanism (Second Edition, pp. 736–762). NORTON & COMPANY.

[70] Wade, L., & Simek, J. (2016). Organic Chemistry, Books a la Carte Edition (9th ed.). Pearson.

[71] Zapién-Castillo, S.; Díaz-Zavala, N.P.; Melo-Banda, J.A.; Schwaller, D.; Lamps, J.-P.; Schmutz, M.; Combet, J.; Mésini, P.J. Structure of Nanotubes Self-Assembled from a Monoamide Organogelator. Int. J. Mol. Sci. 2020, 21, 4960.

[72] Pavia, D. L., Lampman, G.S, Vyvyan, J.R. Introduction to Spectroscopy, 5th ed.; Cengage Learning: Stamford, 2013.

[73] Mason, J. Multinuclear NMR, 2nd ed.; Plenum Press : New York , 1989.

[74] Chen, A., Samankumara, L. P., Garcia, C., Bashaw, K., & Wang, G. (2019). Synthesis and characterization of 3-O-esters of N-acetyl-d-glucosamine derivatives as organogelators. *New Journal of Chemistry*, 43(21), 7950–7961. <https://doi.org/10.1039/c9nj00630c>.

[75] Geiger, H. C., Zick, P. L., Roberts, W. R., & Geiger, D. K. (2017). Synthesis and characterization of a novel long-alkyl-chain ester-substituted benzimidazole gelator and its octan-1-ol solvate. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 73(4), 350–356. <https://doi.org/10.1107/s2053229617004314>.

[76] 194123 Sigma-Aldrich Benzimidazole. (s. f.). <https://www.sigmaaldrich.com/MX>. Recuperado 5 de agosto de 2021, de <https://www.sigmaaldrich.com/NL/en/product/aldrich/194123?context=product>.

[77] Alfa Aesar TM 4-Hidroxibenzoato de n-pentilo, 98 %. (s.f.). <https://www.fishersci.es/shop/products/n-pentyl-4-hydroxybenzoate-98/p-7044267>. Recuperado 4 de agosto de 2021, de <https://www.fishersci.es/shop/products/n-pentyl-4-hydroxybenzoate-98/p-7044267>.

[78] Hexilo 4-hidroxibenzoato $\geq 98.0\%$ (by HPLC, titration analysis). (s. f.). VWR. Recuperado 5 de octubre de 2021, de <https://es.vwr.com/store/product/9677147/hexilo-4-hidroxibenzoato-98-0-by-hplc-titration-analysis>.

[79]Alfa Aesar™ 4-Hidroxibenzoato de n-octilo, 98 %. (s.f.). <https://www.fishersci.es/shop/products/n-octyl-4-hydroxybenzoate-98/p-7022958>. Recuperado 4 de agosto de 2021, de <https://www.fishersci.es/shop/products/n-octyl-4-hydroxybenzoate-98/p-7022958>.

[80] Fox, M. A., & Whitesell, J. K. (2000). *Química Orgánica - 2 Edición Con 1 CD-ROM*. Addison Wesley Longman.

[81] Solomons, T. W, Fryhle, C.B. (2011). *Families of Carbon Compounds. Organic Chemistry (10e, pp. 75–77)*. JOHN WILEY & SONS, INC.

[82] PEMEX. (2015, octubre). Hoja de Datos de Seguridad Gasolinas Pemex Premium y PemexMagna(1.0).[https://www.pemex.com/comercializacion/productos/HDS/refinados/HDS%20SAC%20Gasolinas%20\(Premium%20y%20Magna\)%20TRI-7.pdf](https://www.pemex.com/comercializacion/productos/HDS/refinados/HDS%20SAC%20Gasolinas%20(Premium%20y%20Magna)%20TRI-7.pdf).

[83] Srivastava, B. K., & Manheri, M. K. (2016). Aryl-triazolyl peptides for efficient phase selective gelation and easy removal of dyes from water. *RSC Advances*, 6(35), 29197–29201. <https://doi.org/10.1039/c6ra01282e>.

[84] Sosa-Sevilla, J. E., Brachetti-Sibaja, S. B., Pérez-Sánchez, J. F., Lozano-Navarro, J. I., & Díaz-Zavala, N. P. (2021). Alkoxybenzoate Derivatives: Design and Gelation Effect on Organic Solvents, Fuels, and Oils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(6). <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05194-0>.

[85] Graham Solomons, T. W. (2000). Reacciones Iónicas. En *Química Orgánica (Segunda edición ed., pp. 307–308)*. Limusa.

[86] Mears, D. E.; Eastman, A. D. Hydrocarbons. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, USA, 2005; pp 684–714. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1921182213050118.a01.pub2>.

[87] Butters, R. (1949). Dielectric properties of decalin and n-Butanol (T). University of British Columbia. Retrieved from <https://open.library.ubc.ca/collections/ubctheses/831/items/1.0059137>.

[88] Bhardwaj, V., & Ballabh, A. (2021). Design, synthesis, and application of a new series of organogelator using crystal engineering approach and solvent parameter study: A synergetic approach. *Journal of Molecular Liquids*, 322, 114520. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114520>.

[89] Wade Jr., L. G. (2011). Derivados de ácidos carboxílicos. En *Química Orgánica Volumen 2* (7.a ed., pp. 987–989). Pearson Education.

[90] Carey, F. A. (2007). Alcoholes y halogenuros de alquilo. En *Química Orgánica* (Sexta Edición, pp. 149–153). McGraw-Hill Educación.

[91] a) Suzuki, M.; Sato, T.; Kurose, A.; Shirai, H.; Hanabusa, K. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 2741-2745. b) Park, S. M.; Lee, Y. S.; Kim, B. H. *Chem. Commun.* 2003, 2912-2913.

[92] Van Esch, J.; Schoonbeek, R; de Loos, M.; Veen, E.M; Kellogg, R.M.; Feringa, B. L. (1999). NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, *Supramolecular Science: where it is and where it is going*, 527, 233-259.

[93] Fan, K., Ma, Y., Wang, X., Yu, S., Han, G., Yin, Z., & Song, J. (2017). Sorbitol-based supramolecular organogelators with effective phase-selective gelation and significant self-healing property. *Soft Materials*, 16(1), 1–6. <https://doi.org/10.1080/1539445x.2017.1367307>

[94] Eftekhari-Sis, B., Bagheri, A., Younesi Araghi, H., Akbari, A., & F. Paige, M. (2019). Supramolecular self-assembly of oleylamide into organogels and hydrogels: a simple approach in phase selective gelation of oil spills. *Soft Materials*, 18(1), 55–66. <https://doi.org/10.1080/1539445x.2019.1684948>.

[95] Ren, C.; Ng, G. H. B.; Wu, H.; Chan, K. H.; Shen, J.; Teh, C.; Ying, J. Y.; Zeng, H. Instant Room-Temperature Gelation of Crude Oil by Chiral Organogelators. *Chem. Mater.* 2016, 28 (11), 4001–4008. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01367>.

[96] Suzuki, M., Maruyama, Y., & Hanabusa, K. (2016). Gel-solution phase transition of organogels with photoreversibility: L-amino acid organogelators with azobenzene. *Tetrahedron Letters*, 57(31), 3540–3543. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.06.111>.

[97] Rizkov, D., Gun, J., Lev, O., Sicsic, R., & Melman, A. (2005). Donor–Acceptor-Promoted Gelation of Polyaromatic Compounds. *Langmuir*, 21(26), 12130–12138. <https://doi.org/10.1021/la052155w>.

[98] Lim, G. S., Jung, B. M., Lee, S. J., Song, H. H., Kim, C., & Chang, J. Y. (2007). Synthesis of Polycatenar-Type Organogelators Based on Chalcone and Study of Their Supramolecular Architectures. *Chemistry of Materials*, 19(3), 460–467. <https://doi.org/10.1021/cm061282q>.

[99] Zweep, N., Hopkinson, A., Meetsma, A., Browne, W. R., Feringa, B. L., & van Esch, J. H. (2009). Balancing Hydrogen Bonding and van der Waals Interactions in Cyclohexane-Based Bisamide and Bisurea Organogelators. *Langmuir*, 25(15), 8802–8809. <https://doi.org/10.1021/la9004714>.

[100] Zapién-Castillo, S., Montes-Patiño, J. J., Pérez-Sánchez, J. F., Lozano-Navarro, J. I., Melo-Banda, J. A., Mésini, P. J., & Díaz-Zavala, N. P. (2021). Recovery of Fuels Using the Supramolecular Gelation Ability of a Hydroxybenzoic Acid Bisamide Derivative. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(2). <https://doi.org/10.1007/s11270-021-04991-x>.

[101] Weiss, R. G. (2014). The Past, Present, and Future of Molecular Gels. What Is the Status of the Field, and Where Is It Going? *Journal of the American Chemical Society*, 136(21), 7519–7530. <https://doi.org/10.1021/ja503363v>.

[102] Ran, X., Shi, L., Zhang, K., Lou, J., Liu, B., & Guo, L. (2015). The Gelation Ability and Morphology Study of Organogel System Based on Calamitic Hydrazide Derivatives. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2015/357875>.

[103] Christ, E., Blanc, C., al Ouahabi, A., Maurin, D., le Parc, R., Bantignies, J. L., Guenet, J. M., Collin, D., & Mésini, P. J. (2016). Origin of Invariant Gel Melting Temperatures in the c–T Phase Diagram of an Organogel. *Langmuir*, 32(19), 4975–4982. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00995>.

[104] Terech, P., Rossat, C., & Volino, F. (2000). On the Measurement of Phase Transition Temperatures in Physical Molecular Organogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227(2), 363–370. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6868>.

[105] Pozzo, J. L., Clavier, G. M., & Desvergne, J. P. (1998). Rational design of new acid-sensitive organogelators. *Journal of Materials Chemistry*, 8(12), 2575–2577. <https://doi.org/10.1039/a807237j>.

[106] Weiss R.G. (2021) A Primer on Gels (with an Emphasis on Molecular Gels). In: Liu XY. (eds) *Frontiers and Progress of Current Soft Matter Research. Soft and Biological Matter*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-9297-3_7.

[107] Schwaller, D., Zapién-Castillo, S., Carvalho, A., Combet, J., Collin, D., Jacomine, L., Kékicheff, P., Heinrich, B., Lamps, J. P., Díaz-Zavala, N. P., & Mésini, P. J. (2021). Gel-to-gel non-variant transition of an organogel caused by polymorphism from nanotubes to crystallites. *Soft Matter*, 17(16), 4386–4394. <https://doi.org/10.1039/d1sm00195g>.

[108] Tsai, W. W., Tevis, I. D., Tayi, A. S., Cui, H., & Stupp, S. I. (2010). Semiconducting Nanowires from Hairpin-Shaped Self-Assembling Sexithiophenes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(45), 14778–14786. <https://doi.org/10.1021/jp105227p>.

[109] R. Nelson, A. Ruiz-Carretero. Recent progress in hydrogen-bonded-conjugated systems displaying J type aggregates. 2021. hal-03103362.

[110] George, M., Snyder, S. L., Terech, P., Glinka, C. J., & Weiss, R. G. (2003). N-Alkyl Perfluoroalkanamides as Low Molecular-Mass Organogelators. *Journal of the American Chemical Society*, 125(34), 10275–10283. <https://doi.org/10.1021/ja0362407>.

[111] Basak, S., Nanda, J., & Banerjee, A. (2012). A new aromatic amino acid based organogel for oil spill recovery. *Journal of Materials Chemistry*, 22(23), 11658. <https://doi.org/10.1039/c2jm30711a>.

[112] Pal, A., & Dey, J. (2011). Water-Induced Physical Gelation of Organic Solvents by N-(n-Alkylcarbamoyl)-l-alanine Amphiphiles. *Langmuir*, 27(7), 3401–3408. <https://doi.org/10.1021/la105027b>.

[113] Zhang, P., Bai, B., Wang, H., Qu, S., Yu, Z., Ran, X., & Li, M. (2009). The synthesis and mesomorphic behaviour of tetracatenar and hexacatenar bi-1,3,4-oxadiazole derivatives. *Liquid Crystals*, 36(1), 7–12. <https://doi.org/10.1080/02678290802638407>.

[114] Kartha, K. K., Babu, S. S., Srinivasan, S., & Ajayaghosh, A. (2012). Attogram Sensing of Trinitrotoluene with a Self-Assembled Molecular Gelator. *Journal of the American Chemical Society*, 134(10), 4834–4841. <https://doi.org/10.1021/ja210728c>.

[115] Xu, H., Das, A. K., Horie, M., Shaik, M. S., Smith, A. M., Luo, Y., Lu, X., Collins, R., Liem, S. Y., Song, A., Popelier, P. L. A., Turner, M. L., Xiao, P., Kinloch, I. A., & Ulijn, R. V. (2010). An investigation of the conductivity of peptide nanotube networks prepared by enzyme-triggered self-assembly. *Nanoscale*, 2(6), 960. <https://doi.org/10.1039/b9nr00233b>.

[116] Sagiri, S. S., Behera, B., Rafanan, R. R., Bhattacharya, C., Pal, K., Banerjee, I., & Rousseau, D. (2013). Organogels as Matrices for Controlled Drug Delivery: A Review on the Current State. *Soft Materials*, 12(1), 47–72. <https://doi.org/10.1080/1539445x.2012.756016>.

[117] Srivastava, B. K., & Manheri, M. K. (2016b). Aryl-triazolyl peptides for efficient phase selective gelation and easy removal of dyes from water. *RSC Advances*, 6(35), 29197–29201. <https://doi.org/10.1039/c6ra01282e>.

[118] Liu, D., Dai, S., Wang, L., Liu, Y., & Lu, H. (2021). A tertiary amine group-based organogelator with pH-trigger recyclable property. *New Journal of Chemistry*, 45(16), 7210–7216. <https://doi.org/10.1039/d1nj00656h>.

[119] Yang, Z., Liang, G., & Xu, B. (2006). Supramolecular hydrogels based on β -amino acid derivatives. *Chemical Communications*, 7, 738. <https://doi.org/10.1039/b516133a>.

[120] Trivedi, D. R., Ballabh, A., & Dastidar, P. (2003). An Easy To Prepare Organic Salt as a Low Molecular Mass Organic Gelator Capable of Selective Gelation of Oil from Oil/Water Mixtures. *Chemistry of Materials*, 15(21), 3971–3973. <https://doi.org/10.1021/cm034288d>.

[121] Jadhav, S. R., Vemula, P. K., Kumar, R., Raghavan, S. R., & John, G. (2010). Sugar-Derived Phase-Selective Molecular Gelators as Model Solidifiers for Oil Spills (*Angew. Chem. Int. Ed.* 42/2010). *Angewandte Chemie International Edition*, 49(42), 7597. <https://doi.org/10.1002/anie.201002095>.

[122] Prathap, A., & Sureshan, K. M. (2012). A mannitol-based phase selective supergelator offers a simple, viable and greener method to combat marine oil spills. *Chemical Communications*, 48(43), 5250. <https://doi.org/10.1039/c2cc31631e>.

[123] Tsai, C. C., Cheng, Y. T., Shen, L. C., Chang, K. C., Ho, I. T., Chu, J. H., & Chung, W. S. (2013). Biscalix[4]arene Derivative As a Very Efficient Phase Selective Gelator for Oil Spill Recovery. *Organic Letters*, 15(22), 5830–5833. <https://doi.org/10.1021/ol402898u>.

[124] Bachl, J., Oehm, S., Mayr, J., Cativiela, C., Marrero-Tellado, J., & Díaz Díaz, D. (2015). Supramolecular Phase-Selective Gelation by Peptides Bearing Sidechain Azobenzenes: Effect of Ultrasound and Potential for Dye Removal and Oil Spill Remediation. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(12), 11766–11784. <https://doi.org/10.3390/ijms160511766>.

[125] Vidhya Lakshmi, N., Madhu Babu, T., & Prasad, E. (2016). Synthesis of multi-functional materials through self-assembly of N-alkyl phenothiazine linked poly (aryl ether) dendrons. *Chemical Communications*, 52(3), 617–620. <https://doi.org/10.1039/c5cc06614j>.

[126] Su, T., Hong, K. H., Zhang, W., Li, F., Li, Q., Yu, F., Luo, G., Gao, H., & He, Y. P. (2017). Scaleable two-component gelator from phthalic acid derivatives and primary alkyl amines: acid–base interaction in the cooperative assembly. *Soft Matter*, 13(22), 4066–4073. <https://doi.org/10.1039/c7sm00797c>.

[127] (2013). Guía de Buenas Prácticas Ambientales para el uso, la Selección y Aplicación de Dispersantes, en el Control de Derrames de Hidrocarburos en el Medio Marino. GOBIERNO DE LA CIUDAD DE MÉXICO: SECRETARÍA DEL MEDIO AMBIENTE. Recuperado 15 de noviembre de 2021, de <http://www.sadsma.cdmx.gob.mx:9000/datos/storage/app/media/docpub/semarnat/106-semarnat-guia-de-buenas-practicas-amb-derrames-hidrocarburos.pdf>.

[128] Hao, C.; Gao, J.; Wu, Y.; Wang, X.; Zhao, R.; Mei, S.; Yang, J.; Zhai, X.; Qiu, H. Design of Folic Acid Based Supramolecular Hybrid Gel with Improved Mechanical Properties in NMP/H₂O for Dye Adsorption. *React. Funct. Polym.* 2018, 122, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.11.003>.

[129] Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E., Hernández, A. E. G., Murphy, C. J., & Woodward, P. M. (2014). Química. Pearson Educación.

[130] Clima promedio en Tampico, México, durante todo el año - Weather Spark. (s. f.). Weather Spark. Recuperado 15 de abril de 2021, de <https://es.weatherspark.com/y/7900/Clima-promedio-en-Tampico-M%C3%A9xico-durante-todo-el-a%C3%B1o>

[131]Tiempo mensual en Tampico, Tamaulipas, México. (s.f.). <https://www.accuweather.com/es/mx/tampico/235985/may-weather/235985?year=2021>. Recuperado 28 de marzo de 2021, de <https://www.accuweather.com/es/mx/tampico/235985/may-weather/235985?year=2021>.