

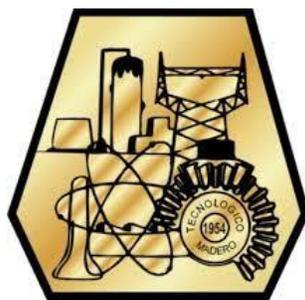


EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

**SÍNTESIS DE ORGANOGELADORES A PARTIR DE N-ALQUILOXI BENZOATOS PARA SU USO EN
DERRAMES DE COMBUSTIBLES**

Que para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Presenta
M.C.I.Q. Jaime Eduardo Sosa Sevilla
D07070630
No. CVU CONACyT 491291

Directora de Tesis
Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja
No. CVU CONACyT 230059

Co-directora de Tesis
Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala

Cd. Madero, Tamaulipas

Diciembre 2021



Cd. Madero, Tam. 10 de diciembre de 2021

OFICIO No. : U.183/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. JAIME EDUARDO SOSA SEVILLA
No. DE CONTROL D07070630
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 Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“SÍNTESIS DE ORGANOGELADORES A PARTIR DE N-ALQUILOXI BENZOATOS PARA SU USO EN DERRAMES DE COMBUSTIBLES”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SECRETARIA:	DRA.	NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
PRIMER VOCAL:	DR.	EDGARDO JONATHAN SUÁREZ DOMÍNGUEZ
SEGUNDO VOCAL:	DRA.	ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
TERCER VOCAL:	DR.	JUAN JAVIER GONZÁLEZ BARBOSA
SUPLENTE:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
CO-DIRECTORA:	DRA.	NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA

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 'mdcoa'



Dedicatoria

A mi familia que nunca me dejan solo, siempre me apoyan y me alientan, Mamá, Papá, Estephania los amo con el alma. A Patricia por apoyarme siempre y a mi familia extendida por las lecciones aprendidas a través de los años.

Agradecimientos

Este proyecto fue realizado gracias al apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, a través del programa de becas nacionales (No. 491291).

Se agradece y reconoce las facilidades otorgadas a través de los proyectos CONACyT INFR-2018-295494, CONACyT-SENER-HIDROCARBUROS 282278 y CONACyT-Ciencia de Frontera-316443 en el mantenimiento y calibración de los equipos utilizados para la realización de la parte experimental de esta tesis.

Al Tecnológico Nacional de México (TecNM), Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM), División de estudios de Posgrado e Investigación, Centro de Investigación en Petroquímica.

Agradezco el apoyo y colaboración de la Universidad Autónoma de Tamaulipas (UAT), Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo (FADU), al Centro de Investigaciones Avanzadas, al Laboratorio de Mecánica de Suelos UAT. Al Instituto Politécnico Nacional (IPN), Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Hidalgo (UPIIH) y Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQUIE).

Agradezco a mis directoras de tesis Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala y Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja, por todo el trabajo duro y gran esfuerzo, sus atenciones, guía, apoyo, pero sobre todo por la confianza brindada y por impulsarme a hacer cosas nuevas y enfrentar todos los retos que trajo el proyecto. Al Dr. Edgardo Jonathan Suarez Domínguez por el apoyo e interés constante para el desarrollo del proyecto y mi desarrollo personal. A la Dra. Ana Lidia Martínez Salazar y al Dr. Marco Antonio Coronel García, por escucharme y por ver capacidad en mí cuando yo no la veía. A la Dra. Margarita García Hernández, al Dr. Luciano Aguilera Vázquez y al Dr. Juan Javier González Barbosa por sus comentarios, notas y críticas, sin duda me enseñaron a autoevaluarme y mejorar mi trabajo.

Al Dr. Ulises Páramo García, Dr. Ricardo García Alamilla, a la Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, al Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales, al Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo y a la Dra. Aidé Minerva Torres Huerta por su gran apoyo, atenciones y por compartir su conocimiento de las técnicas aplicadas en este proyecto.

A mis compañeros y amigos gracias por creer en mí, por pedir mi opinión, por escucharme, apoyarme, motivarme y ayudarme a valorar mi capacidad y conocimientos, estaré eternamente agradecido, Dr. Josué Francisco Pérez Sánchez, M.C. Jonathan Jesús Malpica Maldonado, Ing. Mildred Michelle Navarro Reyes, M.C. Roxana López Dinorín, M.C. Ruth Torres Moreno, Dr. Samuel Zapién Castillo, Dra. Ariana Margarita Vázquez Almaguer, M.C. Elizabeth Hernández Mendoza, Ing. Mónica Vianey Aguillón González, Ing. Abraham Ortega Briones, Ing. María Magdalena Hernández del Ángel, M.C. Jaqueline Munguía Martín, Ing. Oscar Eduardo Fernández Jonguitud M.C. Enrique Martínez Barrios, M.C. Mayra Elizabeth Juárez Méndez, M.C. Virginia Loredo Pong.

Síntesis de organogeladores a partir de n-alkiloxi benzoatos para su uso en derrames de combustibles

Jaime Eduardo Sosa Sevilla

Se han definido los geles como materiales supramoleculares que poseen una estructura continua con dimensiones macroscópicas, pueden ser obtenidos a partir de polímeros, proteínas, compuestos inorgánicos y moléculas orgánicas de bajo peso molecular. En este trabajo se diseñaron 3 familias de derivados a partir de hidroxibenzoatos modificados con bromuros de alquilo de cadenas alquílicas de diferente longitud. Estas fueron sintetizadas, purificadas y posteriormente caracterizadas por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN) de hidrógeno ^1H y de carbono ^{13}C . Se realizaron pruebas de gelificación en solventes orgánicos polares, no polares y en combustibles, posteriormente se graficaron los diagramas de fases, a partir de estos en conjunto con la ecuación de Van't Hoff se determinó el calor de formación de cada gel y estos valores energéticos se correlacionaron con las interacciones moleculares de los geles. Se caracterizó el estado gel a través de estudios reológicos y microscópicos. Se realizaron estudios mediante Espectroscopía de Ultravioleta-visible, para determinar la presencia de interacciones π - π que favorecen el autoensamblaje de las moléculas para formar un gel. Se observó que los derivados presentan una tendencia a formar geles en solventes orgánicos polares próticos (metanol, etanol, isopropanol) fue evidente la existencia de una relación entre la longitud de las cadenas alquílicas y la formación de un gel durante las pruebas de gelificación. Finalmente se observó que estos derivados funcionan en la gelificación selectiva de combustibles, aceites y en la separación del crudo del agua.

Synthesis of organogelators from n-alkyloxy benzoates for fuel spills remediation

Jaime Eduardo Sosa Sevilla

Gels have been defined as supramolecular materials that have a continuous structure with macroscopic dimensions, these can be obtained from polymers, proteins, inorganic compounds and organic molecules of low molecular weight. In this work, 3 derivative families were designed from hydroxybenzoates modified with alkyl bromides of different alkyl chain lengths. These were synthesized, purified and subsequently characterized by different techniques, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR) of hydrogen ^1H and carbon ^{13}C . Gelification tests were performed on different polar, non-polar organic solvents and fuels. From these tests, phase diagrams were obtained, UV-visible spectroscopy studies were performed to determine non covalent interactions that favor the derivatives self-assembly that leads to gel formation. It was observed that the derivatives tend to form gels in protic polar organic solvents (methanol, ethanol, isopropanol), it was evident a relationship between the length of the alkyl chains and the formation of a gel. Finally, it was found that these derivatives are able to selectively congeal fuels, oils and separate crude oil from water.

Índice General

Pág.

Índice de Figuras.....	xi
Índice Tablas.....	xv
1 Introducción.....	1
2 Marco teórico.....	7
2.1 Definición y tipos de geles.....	7
2.2 Formación de geles.....	9
2.3 Proceso de agregación.....	9
2.4 Propiedades de geles moleculares.....	10
2.4.1 Concentración crítica de gel.....	10
2.4.2 Termorreversibilidad.....	11
2.5 Caracterización de geles moleculares.....	11
2.5.1 Caracterización de redes supramoleculares.....	11
2.5.2 Caracterización de interacciones moleculares.....	12
2.6 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	12
2.7 Espectroscopía de ultravioleta visible (Uv-vis).....	13
2.8 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).....	14
2.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	16
3 Antecedentes.....	17
3.1 Estado del arte.....	17
4 Metodología.....	33

4.1	Síntesis de moléculas.....	33
4.2	Caracterización de moléculas.....	35
4.2.1	Resonancia magnética nuclear (RMN).....	35
4.2.2	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	36
4.3	Pruebas de aplicación.....	36
4.3.1	Pruebas de gelificación en solventes orgánicos.....	36
4.3.2	Pruebas de gelificación en combustibles.....	36
4.3.3	Análisis de aplicación directa de gelador en crudo.....	36
4.3.4	Impregnación de papel filtro con gelador (PIG).....	37
4.3.5	Remoción de petróleo con papel filtro impregnado con gelador (PIG/C).....	37
4.4	Caracterización de geles.....	38
4.4.1	Obtención de diagramas de fase.....	38
4.4.2	Espectroscopia de ultravioleta visible.....	39
4.4.3	Estudio morfológico de estructuras tridimensionales (xerogeles).....	39
5	Análisis y Resultados.....	41
5.1	Síntesis de moléculas.....	41
5.1.1	Familia de derivados p-oxialquil benzoato de metilo.....	41
5.1.2	Familia de derivados p-oxialquil benzoato de propilo.....	42
5.1.3	Familia de derivados p-oxialquil benzoato de butilo.....	43
5.2	Resonancia magnética nuclear (RMN).....	46
5.2.1	Espectros RMN- ¹ H familia p-oxialquil benzoato de metilo.....	46
5.2.2	Espectros RMN- ¹ H familia p-oxialquil benzoato de propilo.....	47
5.2.3	Espectros RMN- ¹ H familia p-oxialquil benzoato de butilo.....	48

5.2.4	Espectros RMN- ¹³ C familia p-oxialquil benzoato de metilo.....	51
5.2.5	Espectros RMN- ¹³ C familia p-oxialquil benzoato de propilo	54
5.2.6	Espectros RMN- ¹³ C familia p-oxialquil benzoato de butilo.....	55
5.3	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.	58
5.3.1	Espectros de familia p-oxialquil benzoato de metilo.....	58
5.3.2	Espectros de familia p-oxialquil benzoato de propilo.	59
5.3.3	Espectros de familia p-oxialquil benzoato de butilo.....	60
5.4	Pruebas de gelificación	61
5.4.1	Geles en solventes orgánicos	61
5.4.2	Geles en combustibles	70
5.4.3	Pruebas de gelificación de crudo	73
5.5	Diagramas de fases.....	89
5.6	Espectroscopia de Ultravioleta visible (UV-vis).....	95
5.7	Estudio morfológico (Microscopía óptica - Microscopía electrónica de barrido) .	99
5.7.1	Derivado 1 ₁₀	100
5.7.2	Derivado 1 ₁₂	103
5.7.3	Derivado 3 ₁₂	107
5.7.4	Derivado 4 ₁₂	109
	Conclusiones.....	111
	Bibliografía	113

Índice de Figuras

Pág.

Figura 2.1. Clasificación de geles [37].	8
Figura 2.2 Proceso de agregación de geles [37].	10
Figura 3.1 Organogeladores a partir de derivados de ácido mandélico [52].	17
Figura 3.2 Organogeladores a partir de derivados de D-arabinosa [53].	19
Figura 3.3 Organogeladores a partir de derivados de glucopiranosido [54].	20
Figura 3.4 Organogeladores a partir de derivados de dianhídrido de naftaleno [55].	21
Figura 3.5 Organogeladores a partir de derivados de monopéptido [56].	23
Figura 3.6 Organogeladores a partir de derivados de ureas y naftalenos [57].	23
Figura 3.7 Organogeladores a partir de derivados de monoglicéridos [58].	24
Figura 3.8 Organogeladores a partir de derivados de L-lisina [59].	25
Figura 3.9 Organogeladores a partir de derivados de biscalicxareno [60].	26
Figura 3.10. Simplificación de organogeles derivados de colesterol [61].	27
Figura 4.1 Síntesis de moléculas propuestas	33
Figura 4.2 Etapas de la síntesis y purificación.	34
Figura 4.3 Diseño de moléculas propuestas.	35
Figura 5.1. Espectros RMN- ¹ H de 1 ₂ , 1 ₄ , 1 ₆ , 1 ₈ , 1 ₁₀ , 1 ₁₂ .	47
Figura 5.2. Espectros RMN- ¹ H de 3 ₂ , 3 ₄ , 3 ₆ , 3 ₈ , 3 ₁₀ , 3 ₁₂ .	49
Figura 5.3. Espectros RMN- ¹ H de 4 ₂ , 4 ₄ , 4 ₆ , 4 ₈ , 4 ₁₀ , 4 ₁₂ .	50
Figura 5.4 Espectros RMN- ¹³ C de 1 ₂ , 1 ₄ , 1 ₆ , 1 ₈ , 1 ₁₀ , 1 ₁₂ .	53
Figura 5.5 Espectros RMN- ¹³ C de 3 ₂ , 3 ₄ , 3 ₆ , 3 ₈ , 3 ₁₀ , 3 ₁₂ .	56
Figura 5.6 Espectros RMN- ¹³ C de 4 ₂ , 4 ₄ , 4 ₆ , 4 ₈ , 4 ₁₀ , 4 ₁₂ .	58
Figura 5.7 Espectros FT-IR de 1 ₂ , 1 ₄ , 1 ₆ , 1 ₈ , 1 ₁₀ , 1 ₁₂ .	59
Figura 5.8 Espectros FT-IR de 3 ₂ , 3 ₄ , 3 ₆ , 3 ₈ , 3 ₁₀ , 3 ₁₂ .	60
Figura 5.9 Espectros FT-IR de 4 ₂ , 4 ₄ , 4 ₆ , 4 ₈ , 4 ₁₀ , 4 ₁₂ .	61
Figura 5.10 Derivado 1 ₁₂ (a), distribución electrónica de 1 ₁₂ (b), derivado 4 ₁₂ (c), distribución electrónica de 4 ₁₂ (d).	65
Figura 5.11 Derivado 1 ₁₂ (a), distribución electrónica de 1 ₁₂ (b), derivado 1 ₂ (c), distribución electrónica de 1 ₂ (d).	66

Figura 5.12 Geles de apariencia blanca opaca (a), geles de apariencia translúcida (b).	70
Figura 5.13 Pruebas de gelificación de gasolinas, aceites y mezclas en sistemas bifásicos.	71
Figura 5.14 Pruebas de gelificación de gasolinas, aceites y mezclas en sistemas monofásicos.	72
Figura 5.15 (a) Aplicación de polvo 1_{12} , (b) Aplicación de xerogel 1_{12} , (c) Solidificación de crudo con polvo 1_{12} , (d) Mezcla crudo-xerogel 1_{12}	74
Figura 5.16 (a) Muestra de crudo, (b) Muestra de crudo solidificado con gelador 1_{12}	75
Figura 5.17 Sistema de crudo-agua con arena de playa.....	76
Figura 5.18 (a) Inmersión de papel filtro en solvente, (b) Papel filtro cubriendo por completo el fondo del contenedor.....	77
Figura 5.19 (a) PIG formado metanol, (b) PIG formado en diclorometano.	77
Figura 5.20 (a) Prueba agua-PF, (b) Prueba agua-PIG.	78
Figura 5.21 (a) Prueba ángulo de contacto agua-PF, (b) Prueba ángulo de contacto agua-PIG.	79
Figura 5.22 (a) Muestra de crudo no dispersada, (b) Muestra de crudo dispersada.	81
Figura 5.23 (a) PF en sistema crudo-agua, (b) PF en el fondo del recipiente, (c) Sistema crudo-agua después de retirar el PF, (d) PF con crudo sorbido.	82
Figura 5.24 (a) PIG en sistema crudo-agua, (b) PIG en la superficie del sistema, (c) Sistema crudo-agua después de retirar el PIG, (d) PIG con crudo sorbido.	83
Figura 5.25 Comparativa del porcentaje de remoción de crudo.	86
Figura 5.26 Diagramas de fases T vs. C de geles formados en solventes no polares.	90
Figura 5.27 Correlaciones Ln C vs. 1/T de geles formados en solventes no polares.	90
Figura 5.28 Diagramas de fases T vs. C de geles formados en solventes polares apróticos.	91
Figura 5.29 Correlaciones Ln C vs. 1/T de geles formados en solventes polares apróticos.	92
Figura 5.30 Diagramas de fases T vs. C de geles formados en solventes polares próticos. .	93
Figura 5.31 Correlaciones Ln C vs. 1/T de geles formados en solventes polares próticos...	94
Figura 5.32 Espectros UV-vis de 1_{12} en algunos solventes donde se observa gelificación, así como en otros donde no se observa gelificación.	96
Figura 5.33 Espectros UV-vis de 1_{10} en algunos solventes donde se observa gelificación, así como en otros donde no se observa gelificación.	97

Figura 5.34 Espectros UV-vis de 3 ₁₂ en algunos solventes donde se observa gelificación, así como en otros donde no se observa gelificación.	98
Figura 5.35 Espectros UV-vis de 4 ₁₂ en algunos solventes donde se observa gelificación, así como en otros donde no se observa gelificación.	98
Figura 5.36 Micrografía óptica de xerogel 1 ₁₀ formado en metanol	100
Figura 5.37 Micrografía óptica de xerogel 1 ₁₀ formado (a) en etanol y (b) en isopropanol.	101
Figura 5.38 Micrografía óptica de xerogel 1 ₁₀ formado (a) en dimetilsulfóxido y (b) en heptano.	101
Figura 5.39 Micrografía óptica de xerogel 1 ₁₀ formado (a) en gasolina magna y (b) en gasolina premium.	101
Figura 5.40 Micrografías SEM de xerogel 1 ₁₀ formado en metanol.	102
Figura 5.41 Micrografías SEM de xerogel 1 ₁₀ formado en gasolina magna.	103
Figura 5.42 Micrografías SEM de xerogel 1 ₁₀ formado en gasolina premium.	103
Figura 5.43 Micrografía óptica de xerogel 1 ₁₂ formado (a) en metanol y (b) en etanol.	104
Figura 5.44 Micrografía óptica de xerogel 1 ₁₂ formado (a) en isopropanol y (b) en pentano.	104
Figura 5.45 Micrografía óptica de xerogel 1 ₁₂ formado (a) en hexano y (b) en heptano. ..	105
Figura 5.46 Micrografía óptica de xerogel 1 ₁₂ formado (a) en acetonitrilo y (b) en dimetilformamida.	105
Figura 5.47 Micrografía óptica de xerogel 1 ₁₂ formado (a) en dimetilsulfóxido y (b) en gasolina magna.	106
Figura 5.48 Micrografía óptica de xerogel 1 ₁₂ formado (a) en gasolina premium y (b) en diesel.	106
Figura 5.49 Micrografías SEM de xerogel 1 ₁₂ formado en metanol.	107
Figura 5.50 Micrografía óptica de xerogel 3 ₁₂ formado (a) en metanol y (b) etanol.	107
Figura 5.51 Micrografía óptica de xerogel 3 ₁₂ formado (a) en isopropanol y (b) en dimetilsulfóxido.	108
Figura 5.52 Micrografía óptica de xerogel 3 ₁₂ formado (a) en gasolina magna y (b) en gasolina premium.	108

Figura 5.53 Micrografía óptica de xerogel 4 ₁₂ formado (a) en metanol y (b) en dimetilsulfóxido.	109
Figura 5.54 Micrografías SEM de xerogel 4 ₁₂ formado en metanol.	109

Índice Tablas

Pág.

Tabla 3.1 Tabla comparativa de condiciones de síntesis del estado del arte.	28
Tabla 3.2 Tabla comparativa de resultados de síntesis del estado del arte.	29
Tabla 3.3 Tabla comparativa de propiedades de geladores del estado del arte.	30
Tabla 3.4 Tabla comparativa de propiedades de gelificación del estado del arte.	31
Tabla 3.5 Tabla comparativa de métodos de aplicación de geladores del estado del arte.	32
Tabla 4.1 Crudo empleado en pruebas de remoción.	38
Tabla 5.1. Familia de derivados p-oxialquil benzoato de metilo.	42
Tabla 5.2. Familia de derivados p-oxialquil benzoato de propilo.	43
Tabla 5.3. Familia de derivados de p-oxialquil benzoato de butilo.	44
Tabla 5.4. Estado físico y rendimiento de moléculas.	45
Tabla 5.5. Pruebas de gelificación familia p-oxialquil benzoato de metilo.	62
Tabla 5.6. Pruebas de gelificación familia p-oxialquil benzoato de propilo.	63
Tabla 5.7. Pruebas de gelificación familia p-oxialquil benzoato de butilo.	63
Tabla 5.8. Propiedades de los solventes que influyen en la gelificación.	67
Tabla 5.9. Parámetros de solubilidad de Hansen de los solventes.	69
Tabla 5.10. Pruebas de gelificación en combustibles.	73
Tabla 5.11 Porcentaje de recuperación de crudo con gelador 1 ₁₂	76
Tabla 5.12 Porcentaje de impregnación de gelador 1 ₁₂ en PIG.	78
Tabla 5.13 Estudio de absorción-eliminación de humedad relativa.	80
Tabla 5.14 Estudio de absorción-eliminación de agua.	80
Tabla 5.15 Remoción de crudo con PF sin impregnación.	82
Tabla 5.16 Remoción de crudo con PIG de diferente concentración de 1 ₁₂	84
Tabla 5.17 Impregnación de 1 ₁₂ en PIG a diferente concentración.	85
Tabla 5.18 Pruebas de remoción en sistemas agua destilada (AD) y agua de mar (AM) con crudo Altamira.	87
Tabla 5.19 Pruebas de remoción en sistemas agua destilada (AD) y agua de mar (AM) con crudo Ébano.	88

Tabla 5.20 Pruebas de remoción en sistemas agua destilada (AD) y agua de mar (AM) con crudo Aguacate.	88
Tabla 5.21 Entalpía (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) de transición gel-sol de geles en solventes no polares.	91
Tabla 5.22 Entalpía (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) de transición gel-sol de geles en solventes polares apróticos.	93
Tabla 5.23 Entalpía (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) de transición gel-sol de geles en solventes polares próticos.	94

1 Introducción

Los geles son sistemas diversos en cuanto a su composición química, estos son descritos como materiales fáciles de identificar a simple vista (por su aspecto similar a la gelatina común), aunque complejos de definir ya que se deben considerar sus propiedades fisicoquímicas y las condiciones de su formación. Aunque se consideran como sistemas diluidos estos no presentan flujo en un estado estacionario, también pueden ser clasificados como sistemas coloidales, sin embargo, no todos los geles son coloides y viceversa, no todos los coloides son geles. Estos materiales presentan estructuras rígidas cristalinas que al mismo tiempo poseen cierto grado de suavidad como un coloide gelatinoso.

De forma general los geles están formados por dos componentes, un líquido, y una sustancia gelificante la cual es un sólido. Los dos componentes, el sólido (al cual se refiere como fase dispersa) y el líquido (que se identifica como medio o fase de dispersión), una vez mezclados se encuentran de manera uniforme a lo largo de todo el sistema. Estos sistemas son de interés debido a que tienen las propiedades mecánicas de un sólido, por ejemplo, pueden mantener su forma bajo el estrés de su propio peso, sin embargo, la fase líquida es el componente que se encuentra en mayor proporción dentro del sistema.

Con el aumento de conocimiento en el campo, se tomó la consideración de definir a un gel dependiendo de sus propiedades macroscópicas y microscópicas. Es decir, una sustancia será clasificada como un gel si a escala microscópica presenta una estructura continua con dimensiones adecuadas (red o estructura cristalina), las cuales le permitan ser permanente durante un experimento analítico, y a escala macroscópica presenta características de un material sólido a pesar de estar compuesto en mayor proporción por un material líquido [1– 4].

Los geles pueden estar formados por estructuras altamente ordenadas como los cristales-líquidos liotrópicos, este es un tipo especial de estado de agregación de la materia presenta propiedades de los estados líquido y sólido. Exhiben propiedades de los líquidos como fluidez y viscosidad, al mismo tiempo presentan características ópticas, similares los cristales, como reflejar colores dependiendo del ángulo de observación. Estos materiales son ampliamente utilizados en pantallas, termómetros, fármacos, cosméticos, productos de cuidado personal, jabones y detergentes, entre otros [5–7]. También se pueden formar mediante polímeros en desorden, rodeados por una gran cantidad de moléculas de solventes. Las macromoléculas se entrecruzan, forman bucles, o se reticulán, para formar redes tridimensionales a través de enlaces covalentes y grupos de unión.

Los geles tienen aplicaciones en sistemas de purificación, de transporte de fármacos, biosensores, lentes de contacto, absorbentes, por mencionar algunos [8–11]. Finalmente, se pueden formar por estructuras de partículas desordenadas donde existen interacciones físicas, dentro de esta clasificación se encuentran a los geles moleculares. Estos, son sistemas de dos componentes con estructura continua que se consideran sólidos en su comportamiento visco-elástico. En este tipo de sistemas, un líquido se encuentra disperso en una red sólida tridimensional, la cual se define como red fibrilar autoensamblada, esta red puede estar formar por estructuras diferentes que dependen tanto de las moléculas que forman el gel como del solvente en el que se forma se ha reportado la formación de cintas, listones, hélices, glóbulos, etc.

La matriz de la red se une y se mantiene a través de enlaces intermoleculares no covalentes (fuerzas físicas), interacciones dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals por mencionar algunas [12-13]. Como consecuencia, estos geles presentan una propiedad que resalta entre los tipos de materiales antes descritos, son térmicamente reversibles, es decir tienen la habilidad de formar un gel y después mediante un agente externo, es decir calor, regresar del estado gel al estado en solución sin provocar cambios químicos en la estructura de sus componentes originales, haciéndolos interesantes para diversas aplicaciones [14–16].

Este tipo de geles han sido aplicados en diversas áreas, como en cosméticos, fármacos, alimentos, productos para el cuidado personal y de la salud, textiles,

electroquímica, fotoquímica, entre otras. Los geles moleculares se encuentran en los electrolitos empleados en baterías de ion Litio, materiales electrocrómicos usados en pantallas, espejos retrovisores y vidrios de ventanas para control de energía, celdas fotoeléctricas, dispositivos magnéticos de almacenamiento, fármacos de liberación controlada o de aplicación tópica, músculos artificiales, materiales biomédicos que producen o recrean matrices celulares, materiales utilizados para limpieza y restauración de obras de arte, por mencionar algunas [17–21].

Una aplicación en particular, está captando la atención de los investigadores en el campo, es la gelificación de combustibles, diversas moléculas han sido diseñadas y estudiadas con este fin. Estas moléculas muestran diseños de estructuras químicas que requieren procesos de síntesis y purificación complejos [22–25]. En este contexto, se propone el estudio de derivados de oxialquil benzoatos para aplicarlos como organogeladores de solventes orgánicos y combustibles que funcionen como una alternativa de remoción y recuperación de combustibles y derivados de petróleo.

La contaminación de cuerpos de agua es la introducción directa o indirecta de sustancias al ambiente acuático, debido a actividades antropogénicas y que afectan al ecosistema. La definición de este tipo de contaminación incluye diferentes sustancias tóxicas, materiales, residuos y elementos, siendo uno de los más importantes los derrames de combustibles como gasolina, diésel y subproductos del petróleo. La contaminación marina altera las características físicas, químicas y biológicas de océanos, ríos, lagos, manglares y zonas costeras. Afecta la biodiversidad, teniendo impacto en la mortalidad de aves marinas, mamíferos marinos y microorganismos marinos, impacta zonas litorales, ecosistemas completos, genera pérdidas parciales o completas en la industria del turismo y en la productividad y venta de la industria pesquera. Las consecuencias de este tipo de contaminación se presentan a corto y a largo plazo, además debido a las corrientes de ríos, descargas de aguas residuales de las ciudades y corrientes marinas los daños se pueden observar en zonas alejadas de los sitios donde ocurrió el contacto original entre el cuerpo de agua y el contaminante [26–28].

La contaminación por derrames de combustibles se crea por liberación accidental o intencional de diferentes actividades, a continuación, se describen las actividades que

generan contaminación y el porcentaje de contaminación que generan sobre los cuerpos de agua. Derrames accidentales o no accidentales debido al transporte en buques petroleros representan el 7%; los accidentes, errores de operación y actividades de la producción en altamar representan el 10%; las liberaciones de combustibles, intencionales u operacionales, de buques, barcos, cruceros, botes de motor, motocicletas acuáticas, etc. representan el 26%; las descargas deliberadas e ilegales y filtraciones municipales e industriales representan el 31%; y el 26% restante se atribuye a las filtraciones naturales de petróleo y al transporte de combustibles ligeros a través de la atmósfera de manera natural.

De manera general los derrames de crudo por embarcaciones o plataformas son descritos como grandes desastres debido al elevado daño que generan sobre los ecosistemas, sin embargo, se ha reportado que las descargas continuas de derivados como aceites y gasolinas también representan un daño importante en ríos, lagos, mares y océanos. Los derrames de combustibles han ocurrido en todo el mundo y se han reportado en las aguas de más de 112 países. Se estima que tres mil ochocientos millones de litros entran cada año a los océanos de manera directa o a través de otros cuerpos de agua como ríos, lagunas y corrientes subterráneas. Hasta 2013, se reporta un promedio entre 20,000 y 60,000 de toneladas por año de combustibles que son introducidos a cuerpos marinos [29–31].

Actualmente existen diversos métodos para contener los derrames de combustibles en extensiones de agua, es importante mencionar que, si bien estos métodos logran mitigar el daño hecho por los contaminantes, generalmente por sí solos no son capaces de resolver el problema, por esta razón es común utilizar una combinación de los métodos a continuación descritos. Para las fracciones más pesadas de los derivados de petróleo se pueden usar métodos manuales, especialmente en zonas costeras. El uso de barreras de contención se aplica para contener los combustibles como un paso inicial para las siguientes etapas durante limpieza. El uso de desnatadores o colectores es aplicado para recolectar combustibles derramados generalmente en las superficies de los cuerpos de agua, mediante diversos tipos de maquinarias que transfieren los combustibles a tanques dentro de barcos. Se emplean diferentes compuestos como la aplicación de sorbentes, materiales que pueden absorber o adsorber los combustibles separándolos así del agua; dispersantes, materiales que rompen la tensión superficial entre el agua y el contaminante permitiendo que este pueda disolverse y

dispersarse en el cuerpo de agua, una desventaja de este método es que al dispersar el contaminante es común que el área afectada aumente.

Otro método conocido como biorremediación es un proceso con el cual se busca mejorar la degradación natural de los contaminantes con la adición de microorganismos, sin embargo, con este método se adicionan microorganismos que no son endémicos del sitio de remediación. La quema *in-situ* de los combustibles se utiliza como última opción dentro de las actividades de limpieza ya que representa un daño importante al medio a pesar de eliminar los contaminantes.

Los métodos actuales para la contención, recolección y limpieza de derrames de combustible incluyen la biorremediación, el uso de dispersantes, solidificantes y absorbentes, cada uno de estos métodos con sus respectivas ventajas y desventajas, por ejemplo, tiempo de aplicación tardado, porcentajes de recuperación son bajos, procesos de aplicación toman varios pasos, introducción de microorganismos que no son característicos del área, entre otros. En la mayoría de las ocasiones se necesitan operaciones de limpieza de en costas, playas y botes, estas resultan muy tardadas, también se necesita mano de obra suficiente que realice labores intensas, todas estas condiciones resultan en operaciones muy costosas, además de todos los gastos y pérdidas que se presentan para las actividades recreacionales y al turismo. En general, estos métodos aún presentan limitaciones para recuperar combustibles, es decir, que existe una necesidad de crear un producto o método que pruebe ser más eficiente para recuperar los combustibles derramados [32–34].

La hipótesis del presente trabajo establece que moléculas derivadas de oxialquil benzoatos gelificarán en solventes orgánicos y en combustibles debido a las fuerzas intermoleculares relacionadas con su estructura química, la presencia de cadenas alquílicas de diferente longitud tendrá un efecto potencializador de la propiedad de gelificación de los derivados.

El propósito de este proyecto es diseñar y sintetizar organogeladores mediante la síntesis de Williamson, que presenten gelificación en diferentes solventes orgánicos y combustibles derivados de petróleo, para usarlos como alternativa de remoción y recuperación durante derrames, para lograrlo se establecieron los siguientes objetivos específicos, concebir, diseñar y sintetizar los derivados de oxialquil benzoatos, caracterizar

las moléculas sintetizadas para determinar sus estructuras por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , analizar y discutir las propiedades químicas de los compuestos sintetizados, probar las moléculas sintetizadas en diferentes solventes orgánicos y combustibles mediante la prueba de vial invertido, estudiar las interacciones de los grupos aromáticos a través de espectroscopía de ultravioleta visible (UV-vis), establecer los diagramas de fase de los geles resultantes, seleccionar las moléculas óptimas para realizar un estudio morfológico a través de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM).

El presente proyecto de tesis está distribuido en 6 capítulos. En el primero se encuentra una introducción al tema de geles moleculares, generalidades como la descripción del problema a resolver, la remoción de combustibles de cuerpos de agua a través de la gelificación, la hipótesis en relación al diseño de los derivados de oxi alquil benzoatos y los objetivos del trabajo. El segundo capítulo corresponde al marco teórico, con las definiciones relevantes, algunos términos comunes y conocimientos generales del campo de geles moleculares, en el tercer capítulo se presentan los antecedentes usados como referencias, para mostrar una perspectiva general y el campo de aplicación de los materiales empleados en este trabajo.

En el cuarto capítulo se describe el desarrollo experimental a detalle, con los pasos que se siguieron en la síntesis y purificación de las moléculas, con las condiciones de trabajo empleadas. Se describen las técnicas de caracterización aplicadas, las características de los equipos utilizados, y las pruebas de gelificación para establecer los resultados de la aplicación a estudiar. En el quinto capítulo se presenta la sección de resultados y discusión de las pruebas de caracterización y de aplicación que se realizaron para este proyecto, FTIR, RMN, UV-vis, SEM, pruebas de gelificación, diagramas de fases. Por último, en el sexto capítulo se presentan las conclusiones de los resultados obtenidos además de los puntos más sobresalientes de este trabajo.

2 Marco teórico

Este capítulo corresponde al marco teórico, contiene algunos términos comunes y conocimientos generales del campo de geles moleculares, se presentan las definiciones de geles, su clasificación, propiedades, formación y caracterización, además de los principios básicos de las técnicas empleadas durante el desarrollo del presente proyecto.

2.1 Definición y tipos de geles.

En química supramolecular un gel no polimérico es aquel que está formado por moléculas orgánicas con un peso menor a 3000 Da que se autoensamblan en redes supramoleculares. El autoensamblaje se presenta cuando el gelador se encuentra en un disolvente orgánico, es un proceso en el cual las moléculas de gelador comienzan a interactuar entre ellas mismas generando agregados los cuales crecen en tamaño hasta formar una estructura definida las más comunes son fibras, cintas o láminas; estas estructuras se mantienen unidas debido a múltiples interacciones no covalentes como puentes de hidrógeno, interacciones π - π , fuerzas de van der Waals, fuerzas de dispersión de London, etc.; la presencia de estas interacciones permite que los geles moleculares sean térmicamente reversibles, es decir, al aplicar calor el gel formado se funde y regresa a su estado en solución sin alterar químicamente sus componentes iniciales. En general, los geles son considerados materiales viscoelásticos, que están formados por una parte sólida a escala macroscópica y una parte líquida a escala microscópica, su definición incluye la estructura de la matriz del material, sus propiedades viscoelásticas y las interacciones que propician su formación [35–37]. Los tipos de geles se pueden clasificar de acuerdo con su origen, su composición y el medio en el que se encuentran, como se muestra en la Figura 2.1.

Dependiendo de la fuente de origen, un gel se puede clasificar como natural y artificial, los geles derivados de compuestos sintéticos se pueden subdividir según su constitución en geles macromoleculares formados por compuestos de alto peso molecular (polímeros) y en geles supramoleculares formados por compuestos de bajo peso molecular, los geles macromoleculares se pueden formar a través de fuerzas intermoleculares no covalentes (interacciones físicas), así como a través de fuerzas intermoleculares covalentes (interacciones químicas) en este caso se pueden presentar la formación de entrecruzamientos químicos, los geles supramoleculares se forman únicamente a través de fuerzas intermoleculares no covalentes (interacciones físicas), cuando los geles se forman a través de este tipo de interacciones presentan termorreversibilidad, es decir, una vez formado el gel molecular, si se le aplica calor, este se puede fundir y regresar a su estado en solución sin modificar la estructura química del solvente en el que se formó dicho gel y reformando el compuesto gelificante.

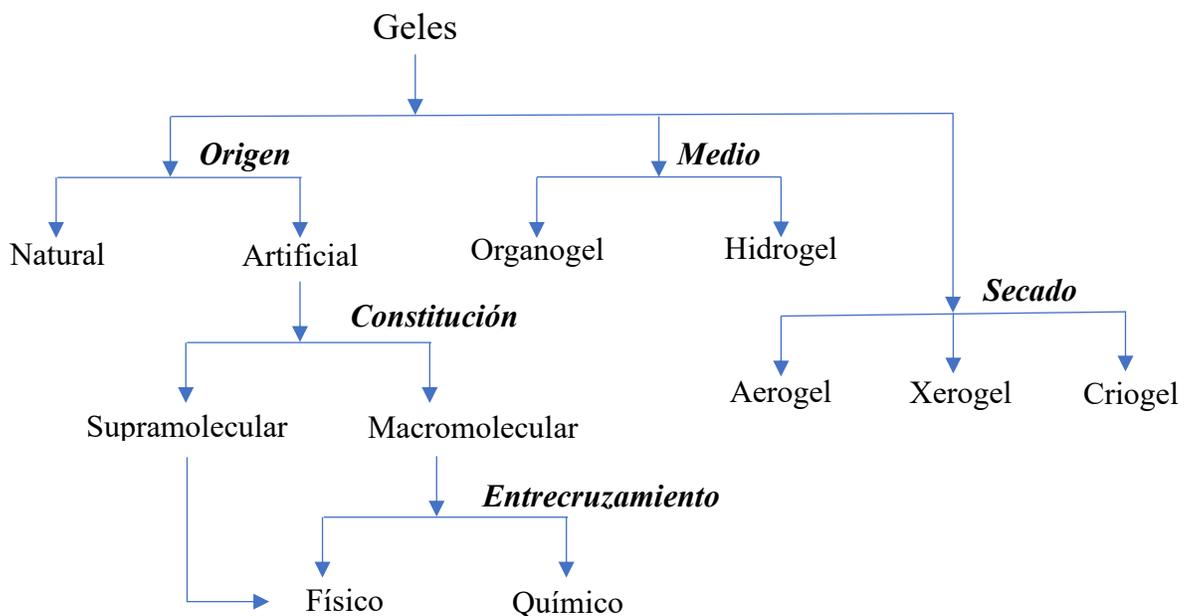


Figura 2.1. Clasificación de geles [37].

Dependiendo de los solventes, el gel se puede clasificar en organogel, cuando se forma en disolventes orgánicos y en hidrogel, cuando se forman en agua. Dependiendo del proceso de secado, los geles se pueden subdividir en aerogel, en donde el líquido atrapado es

reemplazado por aire, criogel en los cuales se elimina la parte líquida de un gel por liofilización y finalmente un xerogel el cual se obtiene por secado convencional de los geles, es decir, aumentando la temperatura o disminuyendo la presión para eliminar la parte líquida dentro del gel. A los compuestos orgánicos que forman geles se les conoce de diferentes formas: agentes geladores, gelificantes, organogeladores o LMOG (por sus siglas en inglés Low Molecular Mass Organic Gelators) [38–40]. De la clasificación anterior se pueden definir los geles moleculares objeto de estudio de este trabajo como organogeles supramoleculares de origen artificial.

2.2 Formación de geles.

Los geles moleculares se generan por adición de una pequeña cantidad del compuesto gelificante en un solvente orgánico, cantidades desde 0.01 a 10% peso, han sido reportadas, la mezcla se calienta por encima del punto de ebullición del solvente en el que se desea formar el gel, hasta disolver completamente el compuesto gelificante, posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente sin perturbaciones, hasta observar resultados. Como resultado de este proceso se pueden presentar diferentes comportamientos, cristalización de los compuestos, es decir, la formación de un agregado sólido altamente ordenado; precipitación del gelificador en el líquido orgánico, a este efecto se le describe como una agregación poco ordenada; gelificación, en el cual las interacciones de los componentes en el medio propician la formación de un estado semisólido con características de un sólido y un líquido, este proceso de agregación se identifica como un nivel de orden intermedio entre la cristalización y la precipitación; el último comportamiento es que el medio no propicie la interacción de las moléculas por lo que los compuestos se mantienen en disolución [35-42].

2.3 Proceso de agregación.

El proceso de agregación de las moléculas, mostrado en la Figura 2.2, inicia al disolver los compuestos gelificadores en un disolvente orgánico, después de un proceso de calentamiento y enfriamiento, las moléculas comienzan a atraerse debido a las interacciones no covalentes, y forman agregados individuales, los cuales continúan atrayendo y

agregándose hasta formar una estructura que puede presentar diferentes morfologías, estas pueden ser micelas, vesículas, fibras, cintas, láminas, tubos, entre otras, esta depende principalmente de la estructura de la molécula gelificante y del solvente orgánico en el que se forma el gel; finalmente estas estructuras se autoensamblan en una red tridimensional sólida, que se considera una fase continua y se comúnmente se refiere a esta como red fibrilar auto ensamblada (SAFiN, por sus siglas en inglés, self-assembled fibrillar network), aunque como ya fue mencionado las redes pueden presentar distintas estructuras y no únicamente una fibrilar, la cual atrapa o encapsula al solvente orgánico impidiendo su flujo, que se considera una fase dispersa [37].

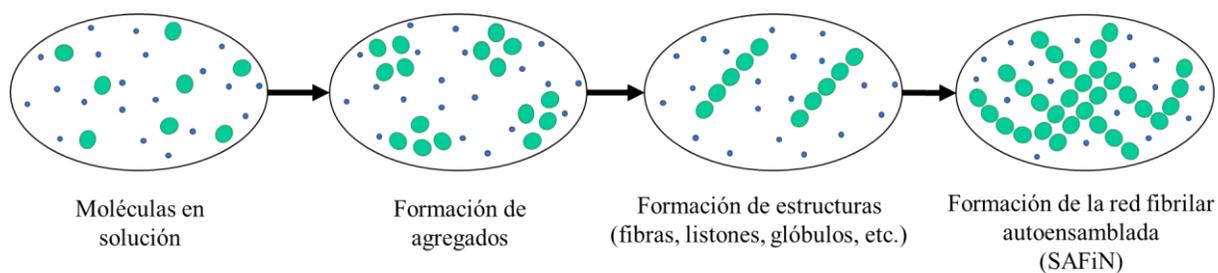


Figura 2.2 Proceso de agregación de geles [37].

Las interacciones no covalentes están relacionadas con la estructura química de los compuestos gelificantes, por ejemplo, cadenas alquílicas lineales o ramificadas, grupos aromáticos y grupos funcionales con heteroátomos como oxígeno y nitrógeno, estas estructuras se traducen en la presencia de interacciones como las fuerzas de dispersión de London, fuerzas dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals y las interacciones π - π , entre otras.

2.4 Propiedades de geles moleculares.

2.4.1 Concentración crítica de gel.

La concentración de gelificación mínima o concentración de gelificación crítica (CGM o CGC) se define como la concentración mínima de un gelificador capaz de formar un gel, en otras palabras, la cantidad mínima de gelificador que puede gelificar un líquido

con un volumen conocido, eso se traduce como la habilidad de gelificación de una molécula y entre menor sea el valor mayor será la habilidad de una molécula para formar un gel. Esta concentración también se utiliza para definir la estabilidad de un gel en conjunto con la temperatura de fusión de un gel (T_g), la temperatura a la cual el gel pierde la estabilidad de las interacciones que lo forman y regresa del estado gel al estado en solución. También se relaciona con la vida media del gel a temperatura ambiente en función de su concentración. En todos los casos los valores de concentración de gelificación mínima, temperatura de fusión y tiempo de vida del gel son dependientes del solvente seleccionado, la estructura de la molécula y de la velocidad del calentamiento y enfriamiento a la que se realizó el proceso de formación [39].

2.4.2 Termorreversibilidad.

Las interacciones no covalentes proporcionan a los geles moleculares termorreversibilidad, como ya fue antes mencionado, este tipo de enlaces pueden romperse si se les aplica calor sin generar alteraciones químicas en la estructura molecular de sus componentes, por lo que se puede recuperar tanto el gelador que forma la red y el solvente que es atrapado dentro de esta, a través de destilación; además permite reformar el gel en el mismo solvente tantas veces como sea necesario. Es importante mencionar que esta propiedad es particular de los geles moleculares y otros tipos de geles que se forman a través de enlaces covalentes no presentan termorreversibilidad, es decir, que en este caso al romper los enlaces la estructura química de los componentes, gelador y solvente, se ve alterada [41-42].

2.5 Caracterización de geles moleculares.

2.5.1 Caracterización de redes supramoleculares.

La formación de la red supramolecular se observa a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) o por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Este estudio se realiza colocando una porción de xerogel en una rejilla para microscopía y se recubre con platino u oro, con este estudio es posible elucidar la formación de las estructuras microscópicas que funcionan como unidades de bloque para la formación de una estructura

macroscópica, diferentes formas estructurales dependerán de los gelificantes, solventes y procedimientos de formación la importancia de conocer estas estructuras repercute en las posibles aplicaciones que se le pueden dar a un organogel [43, 44].

2.5.2 Caracterización de interacciones moleculares.

En un diagrama de fases, la temperatura de fusión (T_g s) representa la temperatura de transición del estado gel al estado en solución, es decir, la temperatura a la que el gel pierde su estabilidad estructural. Para graficar un diagrama de fases se utilizan valores de la T_g s contra la concentración del gelador; previamente se realiza un estudio de la variación de temperatura de fusión a diferentes concentraciones, se ha reportado que la temperatura de transición del gel (T_g s) se incrementa al aumentar la concentración de gelificador, es decir que la estabilidad térmica del gel aumenta al aumentar la concentración [45–47]. A partir de estos diagramas se puede determinar la entalpía de transición del estado gel a solución, la cual se traduce como la energía necesaria para cambiar la fase o estado del material, esta energía puede relacionarse con las interacciones intermoleculares que trabajan en conjunto para mantener la estabilidad del gel [48, 49].

2.6 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

La región infrarroja (IR) del espectro comprende radiación con número de onda que varía entre 12,800 y 10 cm^{-1} , el espectro infrarrojo se divide en tres regiones, infrarrojo cercano de 12,800 a 4,000 cm^{-1} , medio de 4,000 a 200 cm^{-1} y lejano de 200 a 10 cm^{-1} [50, 51]. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se pueden explicar si se supone que todos son resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros. La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para producir la clase de transiciones electrónicas que se encuentran en las radiaciones ultravioleta y visible; por esa razón, la absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Sólo en estas circunstancias el campo

eléctrico alternante de la radiación puede interaccionar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar la absorción de la radiación, lo cual origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular.

De manera análoga, la rotación de las moléculas asimétricas alrededor de sus centros de masa produce fluctuaciones periódicas en el momento dipolar que permiten la interacción con el campo de radiación. Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan de manera continua como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. En el caso de una molécula sencilla diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de dichas vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción. En el caso de las moléculas poliatómicas, es difícil, si no imposible, hacer un análisis de esta clase. No sólo a causa del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes, sino también por las interacciones entre varios de estos centros, lo cual se debe tener en cuenta si se desea un análisis completo. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de estiramiento y flexión. En una vibración de estiramiento hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, balanceo, aleteo y torsión. En una molécula que contiene más de dos átomos son posibles todos los tipos de vibraciones. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si estas influyen sobre enlaces con un mismo átomo central.

2.7 Espectroscopía de ultravioleta visible (Uv-vis).

La absorción de radiación ultravioleta o visible es resultado de la excitación de los electrones de enlace, y es valiosa para identificar grupos funcionales en una molécula, se utiliza ampliamente para identificar y determinar una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas mediante la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes. Esta técnica se basa en la radiación electromagnética de la región de longitudes de onda de entre 20 a 800 nm [50, 51]. La absorción de la radiación ultravioleta y visible que manifiestan las moléculas ocurre en una o más bandas de absorción electrónicas,

estas bandas se forman a través de líneas muy juntas que representan la transición de un electrón que va del estado fundamental a uno de los estados energéticos vibracionales y rotacionales asociados con cada estado energético electrónico excitado.

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis) utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, comprende una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque contienen electrones de valencia que pueden ser excitados para llegar a niveles de energía superiores. La mayoría de las aplicaciones de espectroscopía de absorción en compuestos orgánicos se basan en transiciones de los electrones n y π al estado excitado π^* porque la energía requerida para estos procesos lleva las bandas de absorción hacia dentro de la región ultravioleta-visible (200 a 700 nm). Ambas transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $p \rightarrow \pi^*$ requieren la presencia de un grupo funcional no saturado que aporte los orbitales π . A las moléculas que contienen dichos grupos funcionales y son capaces de absorber la radiación UV-visible se les denomina cromóforos.

2.8 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) mide la absorción de la radiación electromagnética de los núcleos de los átomos cuando se colocan en un campo magnético intenso. Esta técnica se basa en la región de radiofrecuencias de 4 a 900 MHz [50, 51]. Se considera una de las técnicas de mayor aplicación para determinar las estructuras de las especies químicas, también es útil para la determinación cuantitativa de las especies absorbentes. La técnica se basa en que ciertos núcleos atómicos tienen las propiedades de espín y momento magnético y que, como consecuencia, al exponerlos a un campo magnético se produciría una división de sus niveles de energía, considerando esto y el entorno molecular, es decir los núcleos vecinales al núcleo de estudio se obtienen absorciones de la radiación de radiofrecuencia que pueden relacionarse con la estructura molecular. Similar a la espectroscopia de infrarrojo los equipos actuales emplean la transformada de Fourier para

elucidar la información recopilada por el detector traduciéndola en un espectro de resonancia magnética nuclear.

Se ha reportado que los espines nucleares de un átomo se orientan al azar en su estado basal, sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de resonancia magnética nuclear detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN.

El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia, es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación a la que son sometidos. Este cambio de energía afecta también a la nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo y esta actúa como una corriente eléctrica en movimiento que, como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado. Este apantallamiento es muy importante desde el punto de vista experimental ya que el campo magnético efectivo que siente un protón dentro de una molécula es siempre menor que el campo externo, y, por lo tanto, para que el núcleo entre en resonancia dicho campo externo debe ser mayor. Por lo general, los efectos de protección, o apantallamiento, de las nubes electrónicas que rodean a cada protón son diferentes, lo que provoca diferentes frecuencias de emisión, esto resulta un espectro con señales de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos específicos da origen a una señal única de RMN. Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (unidades δ ó ppm) lo que permite determinar los

diferentes grupos funcionales que puede contener una muestra, elucidando la estructura química.

2.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El fundamento de esta técnica microscópica se basa en que los electrones emitidos por una fuente pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) disminuyendo su diámetro hasta hacerse casi puntual [50, 51]. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye. El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra haciendo un barrido sobre la muestra. En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen electrones secundarios que, tras ser captados por un detector dan origen a varios fotones, estos son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz donde cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de electrones secundarios. Este proceso de amplificación de la corriente debida a los electrones secundarios originales, se define como una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de electrones.

Finalmente, el flujo de electrones viaja a través de un amplificador y es dirigido hacia un osciloscopio de rayos catódicos sobre cuya pantalla se producirá la imagen. Una de las principales características de esta técnica es la correspondencia punto a punto entre la muestra a examinar y la imagen formada, esta correspondencia se establece de forma que el haz de electrones cubriría a la muestra y de manera simultánea con la formación de la imagen, la imagen se construye a través de muchos elementos fotográficos los cuales serían captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento generando la imagen resultante que describe la apariencia de material en estudio.

3 Antecedentes

En este capítulo se presentan los antecedentes usados como referencias, se presentan tablas comparativas de los procesos de síntesis, propiedades de moléculas, propiedades de gelificación y métodos de aplicación para mostrar una perspectiva general y el campo de aplicación de los materiales empleados en este trabajo.

3.1 Estado del arte.

Zhang y colaboradores [52], reportaron 2 gelificadores derivados de ácido mandélico sustituidos con un grupo naftaleno y una alquil amida, comparando la capacidad de gelificación con un sustituyente pentadecil (1a) y un sustituyente fenil (1b), la estructura química de estos derivados se muestra en la Figura 3.1, mencionan que las interacciones que forman el estado gel son el puente de hidrógeno, relacionado con los grupos amida, y el apilamiento π - π , relacionado con los grupos aromáticos benceno y naftaleno.

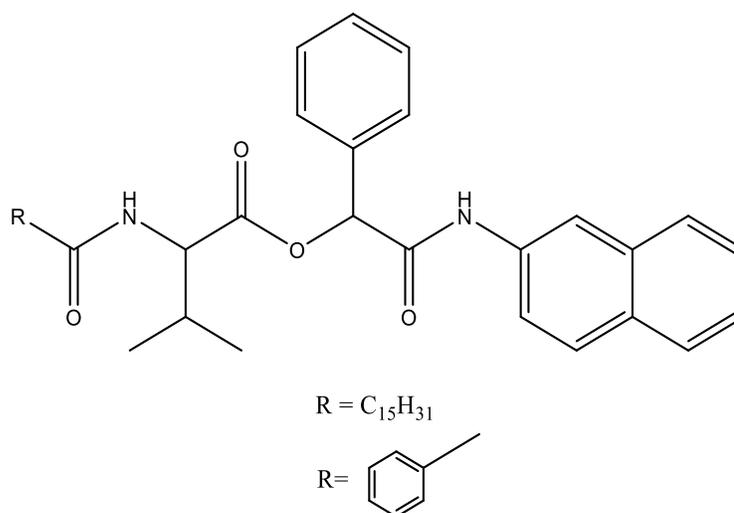


Figura 3.1 Organogeladores a partir de derivados de ácido mandélico [52].

Reportaron haber gelificado 17 solventes diferentes, que incluyen solventes orgánicos (isopropanol, terbutanol, alcohol isoamílico, alcohol-2-amílico, etilenglicol, ciclohexano, 1-bromobutano, benceno, tolueno, 1,2-dimetilbenceno, ácido acético), combustibles (gasolina, diésel, queroseno, aceite para bombas, aceite lubricante, aceite de parafina) y crudo (mediano, 0.87 g cm^{-3}), con concentraciones de gelificación mínima entre 0.7 y 10.7% en peso. Realizaron pruebas en sistemas monofásicos y bifásicos (solvente-agua de mar simulada), aplicando los gelificadores en polvo a temperatura ambiente y con agitación, registrando gelificación después de 30 min, también utilizaron un composito gelador-papel filtro, el cual obtuvieron a través de una inmersión del papel filtro redondo de 2 cm de diámetro en una solución de etanol con gelador, posteriormente el papel filtro se secó y el gelador quedó adherido a este, estos compositos presentaron mejor recuperación de solventes en mezclas bifásicas, al tener mayor área de contacto comparado con la aplicación de gelador en polvo, lograron un 80% de recuperación con este método de aplicación. Caracterizaron la estructura química de los derivados a través de RMN ^1H y ^{13}C .

Mediante SEM observaron la estructura de agregación de 1a en isopropanol y en ácido acético con estructuras de cuerdas curvas y encontraron estructuras de listones en geles de 1b. Estudiaron las propiedades mecánicas de los geles mediante experimentos reológicos, realizaron un barrido de frecuencia a tensión constante (0.01) y un barrido de esfuerzo oscilatorio con frecuencia constante y esfuerzo cortante de 1 rads^{-1} . Mediante RMN de temperatura variable y difracción de rayos X en polvo confirmaron la presencia de interacciones de apilamiento π - π .

Pathak y colaboradores [53], reportaron 3 moléculas derivadas de un azúcar, la D-arabinosa, que es un heterociclo con 1 oxígeno y 3 grupos hidroxilo como sustituyentes, unido a un oxifenil (2a), o unido a un oxifenil con un grupo metoxi en posición orto (2b), o con un grupo metoxi en posición meta (2c), de las cuales sólo gelificó 1 (2b), la estructura química de estos derivados se muestra en la Figura 3.2. Las moléculas presentan interacciones de puente de hidrógeno, relacionado con los grupos hidroxilo de la arabinosa y apilamiento π - π , relacionado con el benceno. El único gelador que obtuvieron gelificó en benceno, combustibles como queroseno, gasolina y diésel, además de crudo (no especifican qué tipo de crudo), reportaron concentraciones mínimas de gelificación entre 0.2 y 2% en

peso, sus pruebas de gelificación se realizaron en sistemas monofásicos, únicamente la prueba con crudo se realizó en sistemas monofásico y bifásico, la aplicación de gelador a los solventes estudiados se realizó por tres métodos, aplicación directa en polvo, lo que resultaba en procesos de gelificación tardados de 12 horas cuando la concentración era 0.2%, y al aumentar la concentración de gelificación al 2% se redujo el tiempo de gelificación. En el segundo método se utilizó un solvente portador, gasolina caliente, y en el último método realizaron una solución de almidón y gelador que dejaron secar para obtener un compuesto en polvo gelador-almidón, reportando este último método como el mejor entre los 3 que probaron para gelificar crudo, teniendo mejor porcentaje de recuperación, mayor área de contacto y facilidad de remoción.

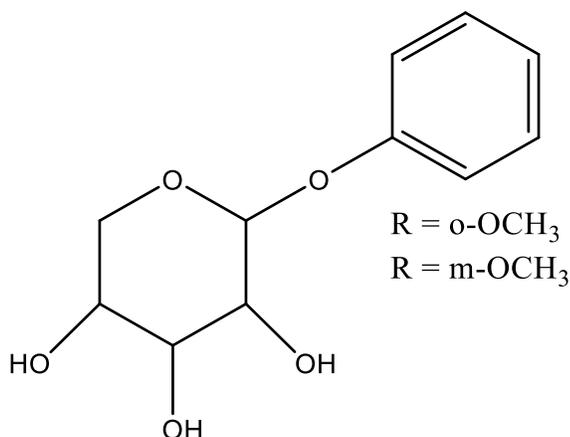


Figura 3.2 Organogeladores a partir de derivados de D-arabinosa [53].

Caracterizaron la estructura química de los derivados a través de RMN ^1H y ^{13}C . Descubrieron morfologías fibrilares de xerogeles en benceno por FE-SEM. Estudiaron las propiedades mecánicas de los geles mediante experimentos reológicos, realizaron un barrido dinámico de deformación a 1 Hz y 25 °C, y un barrido dinámico de frecuencia de 1 a 100 Hz con esfuerzo de corte de 1%. Caracterizaron las interacciones de puente de hidrógeno por FTIR y difracción de rayos X de polvo.

Khayat y colaboradores [54], reportaron 4 geladores derivados de un glucopiranosido, que son dos heterocíclicos con oxígeno, sustituidos con dos grupos hidroxilo y un grupo metoxi, este azúcar está unido a un grupo azobenceno con un sustituyente alquílico de diferente longitud, n-butyl (1), n-octil (2), n-dodecil (3) y n-hexadecil (4), la estructura

química de estos derivados se muestra en la Figura 3.3. Estos derivados cuentan con interacciones de puente de hidrógeno, debido a los grupos hidroxilo del azúcar, apilamiento π - π , en relación a los dos anillos aromáticos del grupo azobenceno, fuerzas de van der Waals y un efecto hidrofóbico por las cadenas alquílicas de 4 a 16 carbonos. Reportaron la gelificación de 16 solventes orgánicos, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, clorobenceno, nitrobenceno, n-propanol, isopropanol y crudo (ligero, API 37°). Reportaron concentración mínima de gelación entre 0.2 y 3% peso, las pruebas de gelación las realizaron en sistemas monofásicos y solamente las pruebas con crudo en sistema bifásico.

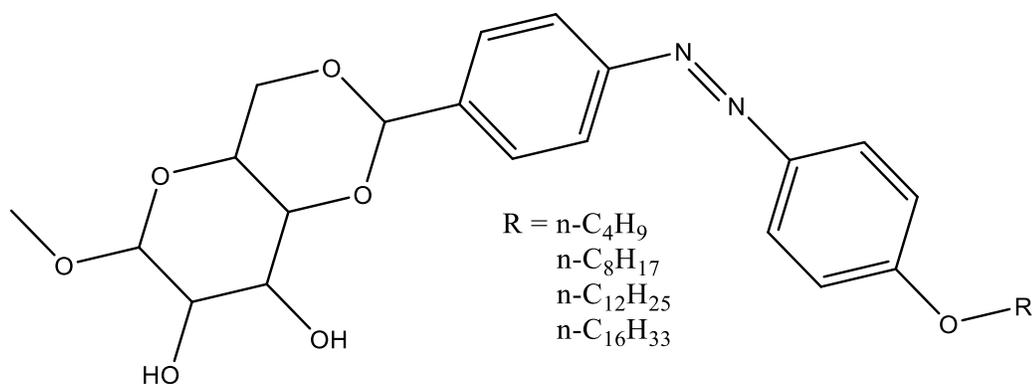


Figura 3.3 Organogeladores a partir de derivados de glucopiranosido [54].

Presentaron dos métodos de aplicación, el primero fue aplicación directa en polvo, con resultados de 12 horas de gelificación y una aplicación semi seca, en la cual disolvieron el gelador en tolueno, en una relación 1:2, dejando evaporar un poco el solvente y aplicándolo sobre crudo, resultando en un tiempo de gelificación de 90 minutos. Adicionalmente lograron eliminar colorantes como violeta de metilo en mezclas bifásicas. Caracterizaron la estructura química de los derivados a través de RMN ^1H y ^{13}C y análisis elemental. Estudiaron la morfología de xerogeles en tolueno mediante FE-SEM determinando la presencia de fibras que se enredan para formar una matriz porosa. Para estudiar el comportamiento visco-elástico de los geles obtenidos y su estabilidad mecánica, realizaron experimentos reológicos, un barrido por deformación a una frecuencia constante de 1 rads^{-1} y un barrido de frecuencia bajo tensión constante de 0.5%.

Datta y colaboradores [55], reportaron 3 moléculas derivados de dianhídrido de

naftaleno sustituidos con fenilalanina y n-dodecilamina, el primer derivado formado por el núcleo de dianhídrido de naftaleno, un grupo fenilalanina y n-dodecilamina (1), el segundo derivado está compuesto por dianhídrido de naftaleno y dos grupos fenilalanina (2), y el último derivado está compuesto por el núcleo de dianhídrido de naftaleno y dos grupos n-dodecilamina, solamente el derivado 1 logró formar geles, la estructura química de estos derivados se muestra en la Figura 3.4. Consideran que las interacciones de mayor importancia es el apilamiento π - π , debido al grupo naftaleno y al grupo fenil, con aportaciones de puente de hidrógeno, correspondiente al grupo hidroxilo de la fenilalanina, y fuerzas de van der Waals por la cadena alquílica de 12 carbonos además de proveer un carácter hidrofóbico.

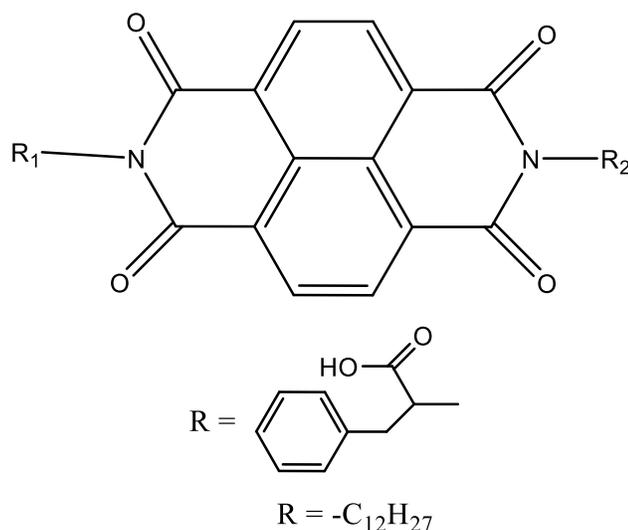


Figura 3.4 Organogeladores a partir de derivados de dianhídrido de naftaleno [55].

Reportaron gelificación del derivado 1 en 2 solventes orgánicos, ciclohexano y metilciclohexano, 3 combustibles, queroseno, diésel y aceite para bombas y dos crudos diferentes, crudo Mehsan (mediano, 0.91 g/mL⁻¹) y crudo Haldia (pesado, 0.98 g/mL⁻¹). Reportaron concentraciones de gelificación mínima entre 1.25 y 2.47% peso, las pruebas con solventes orgánicos y combustibles las realizaron en sistemas monofásicos, y las pruebas con crudo en sistemas bifásicos, la aplicación del gelador la realizaron de manera directa en forma de polvo, si bien reportan un tiempo de gelación bajo de 22 segundos, el proceso necesita agitación constante para que el polvo entre en contacto con todo el crudo, es decir el área de contacto del polvo con el crudo es muy baja, alteraron el pH (6.5, 8.4 y 9.0) de los sistemas

bifásicos con agua de mar simulada, observando que esta variación no afecta al proceso de gelificación, realizaron pruebas a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ logrando gelificar, con el objetivo de simular condiciones en ubicaciones remotas y extremas. Caracterizaron la estructura química de los derivados a través de RMN ^1H y ^{13}C y espectrometría de masas. Determinaron a través de DSC que los geles sufren una transición de fase de primer orden. Descubrieron estructuras globulares porosas formadas a partir de fibras (35 nm de diámetro) mediante análisis FE-SEM, realizaron estudios reológicos, barrido de frecuencia a tensión constante 1% para estudiar el módulo de pérdida G' y el módulo de almacenamiento G'' , y un barrido de esfuerzo oscilatorio para estudiar la rigidez de los geles. Estudiaron las interacciones de puente de hidrógeno mediante FTIR y el apilamiento π - π mediante absorción óptica y difracción de rayos x en polvo.

Li y colaboradores [56], reportaron la síntesis de 116 derivados de un mon péptido, la cadena base del mon péptido cuenta con grupos amida y grupos carbonilo, los cuales se relacionan con las interacciones de puente de hidrógeno, tienen sustituyentes alquílicos de diferentes longitudes, que proporcionan interacciones de van der Waals, y sustituyentes fenílicos, los cuales proveen interacciones de apilamiento π - π , la estructura química de estos derivados se muestra en la Figura 3.5. De los 116 derivados que sintetizaron, sólo 19 funcionaron como geladores, reportaron haber gelificado 5 combustibles, diésel, aceite mineral, aceite de silicón, aceite para bombas y aceite de parafinas, además de crudo Grissik, Arab light (ligero, 34° API), Arab heavy (mediano, 27.6° API), Ratawi (mediano, 24.6° API), arab light degradado, arab heavy degradado y ratawi degradado.

Reportaron concentraciones de gelificación mínima entre 0.42 y 9.37% peso, las pruebas de gelificación se realizaron en sistemas bifásicos (agua de mar) con agitación, aplicaron el gelador mediante un solvente portador, una mezcla de acetato de etilo-etanol 3:2. Caracterizaron la estructura química de los derivados a través de RMN ^1H y ^{13}C . La morfología de los geles fue caracterizada por SEM. El comportamiento mecánico por reología, mediante experimentos de barrido de deformación (0.01–100%) a una frecuencia constante de 1 Hz seguido de barridos de frecuencia de 1.0 a 100 rads^{-1} bajo cizalla controlada de 0.1%.

Wang y colaboradores [58] describen la problemática de la creciente liberación de aguas residuales que contienen combustibles y los derrames de combustibles marinos. Describen a los organogeladores de fase selectiva como una herramienta potencial y efectiva para abordar este problema y mencionan que estos organogeladores deben cumplir con algunos requisitos que implican gelificación efectiva, síntesis sencilla, bajo costo y ser reciclables para su reutilización. Reportaron organogeladores saturados derivados de monoglicéridos, la estructura química de estos derivados se muestra en la Figura 3.7. Gelificaron selectivamente combustibles del agua y solventes orgánicos con una concentración mínima de gelificante.

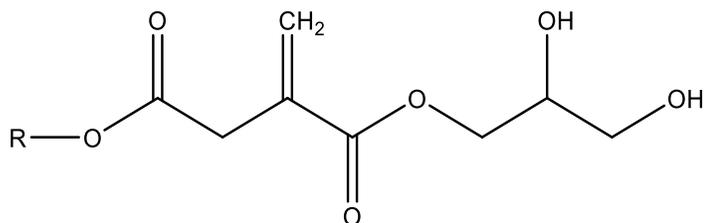


Figura 3.7 Organogeladores a partir de derivados de monoglicéridos [58].

Estudiaron la fuerza de los organogeles mediante pruebas de reología. Observaron que para sus geles el módulo elástico G' era mucho más alto que el módulo viscoso G'' sobre el rango de frecuencia. Esto representa un comportamiento típico de geles, describen el valor de G' como una medida de la rigidez del gel y los valores que obtuvieron fueron de aproximadamente 45 kPa, indicando que sus geles presentan fuerte resistencia. Después evaluaron la capacidad de sus compuestos para gelificar selectivamente combustibles en presencia de agua. Disolvieron una alta concentración de gelador en hexano y luego agregaron una alícuota de la solución a una mezcla de combustible y agua en un vial, después de un corto tiempo, observaron la gelificación de la fase oleosa, mientras que la fase acuosa quedaba intacta. Dicha gelificación selectiva de fase fue observada en diésel, queroseno y parafinas. Una vez que obtuvieron geles de las mezclas agua combustible, removieron el agua usando una jeringa y por destilación a vacío del gel recuperan casi en su totalidad los combustibles, después de la destilación observaron que en el fondo del contenedor se quedaba su organogelador y que este se podía reutilizar para la gelificación de combustibles

de nuevo. Mediante cromatografía en capa fina observaron que la estructura molecular de su organogelador se mantuvo intacta después del proceso de reciclaje.

Suzuki y colaboradores [59] reportaron la síntesis de organogeladores a partir de derivados de L-lisina, isocianato y alquilamida, la estructura química de estos derivados se muestra en la Figura 3.8. Obtuvieron sus geles pesado una cantidad pequeña de organogelador en un disolvente (1 mL), dentro de un tubo de ensayo tapado calentándolo hasta que el gelador se disolvió, después dejaron las soluciones a 25 °C durante 6 h, después realizaron la prueba de vial invertido. Observaron que la capacidad de gelificación dependía de las cadenas alquílicas que se unen a la posición N^α y a un equilibrio hidrofóbico-hidrofílico que presentaba la molécula, lo describen como el equilibrio de las fuerzas entre las unidades polares de puente de hidrógeno y las cadenas alquílicas no polares, es decir, las interacciones entre los puentes de hidrógeno y las fuerzas de van der Waals.

Observaron que las moléculas análogas con cadenas alquílicas ramificadas presentaban la mejor capacidad de gelación, en comparación con las moléculas con cadenas alquílicas lineales, además descubrieron que al aumentar la longitud de las cadenas lineales se presentaba una tendencia a precipitarse en solventes como acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, propileno carbonato, sin embargo, el aumento del número de carbonos de las cadenas alquílicas ramificadas aumenta la capacidad de gelación de estas moléculas, observaron la formación de geles en acetato de etilo, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, tolueno, nitrobenzono, polietilenglicol, aceite de silicón, diésel, en base a lo anterior la formación de geles supramoleculares, también observaron que factores como el radio de van der Waals y el impedimento estérico influían en el proceso de agregación.

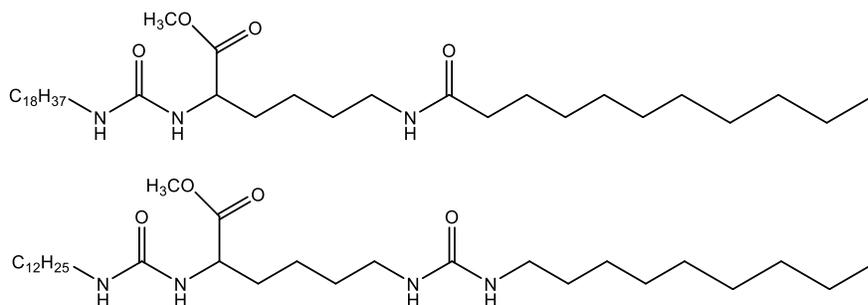


Figura 3.8 Organogeladores a partir de derivados de L-lisina [59].

Tsai y colaboradores reportaron [60] la síntesis de derivados de biscalixareno, la estructura química de estos derivados se muestra en la Figura 3.9. Observaron la gelificación de fase selectiva de estos derivados en mezclas de crudo/agua, utilizando estos organogeladores en la recuperación de derrames de petróleo. Determinaron que normalmente los organogeladores de bajo peso molecular contienen tres características comunes: grupos funcionales que permiten enlaces por puente de hidrógeno, cadenas alquílicas largas que facilitan las interacciones de fuerzas de van der Waals, y grupos aromáticos que promuevan las interacciones π - π . Realizaron la caracterización química de sus moléculas a través de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y espectrometría de masas.

Estudiaron las características morfológicas de estos organogeles mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), a través de esta técnica observaron la presencia de una red fibrilar. Sólo una de las moléculas de los 4 análogos que reportaron, formó organogeles sólo en disolventes alcohólicos con concentraciones de 0.05 a 0.13% peso, después de probar con algunas mezclas descubrieron que había gelificación en hexano, si realizaban una disolución previa en disolventes como acetato de etilo o cloroformo, la disolución de su organogel en acetato de etilo y después agregándola a diésel, aceite para bomba y aceite de silicona formaban geles. Probaron su organogelador en mezclas 1:1 de agua pura y agua de mar con hexano, diésel, aceite para bomba y aceite de silicona, observaron que la capa de combustible se gelificó completamente y se separaba de la fase acuosa.

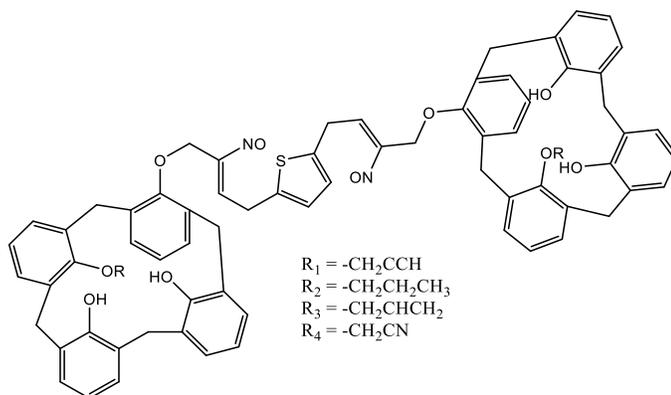


Figura 3.9 Organogeladores a partir de derivados de biscalixareno [60].

Abdallah y Weiss [61], observaron que concentraciones pequeñas (>2% peso) de 4-(2-antriloxi) butanoato de colesterilo gelificaban en algunos solventes orgánicos, a partir de este descubrimiento comienzan a diseñar compuestos análogos con el objetivo de encontrar el compuesto más sencillo que permita relacionar de manera clara y precisa la estructura química con las aportaciones específicas de cada interacción molecular que resulta en la gelificación de solventes, en la Figura 3.10 se muestra la estructura química de estos derivados y una representación de la simplificación de los geladores. En un proceso de prueba y error modificaron las partes de la molécula inicial, el grupo esteroide, los grupos aromáticos y las cadenas alquílicas lineales de unión. Finalmente concluyen que n-alcános fueron los organogeladores estructuralmente más simples posibles, siendo estos capaces de gelificar n-alcános. Determinaron que de acuerdo con la estructura de estas moléculas las fuerzas de dispersión de London y las fuerzas de van der Waals por sí solas pueden proporcionar redes sólidas de fuerza suficiente para inmovilizar líquidos obteniendo un gel estable.

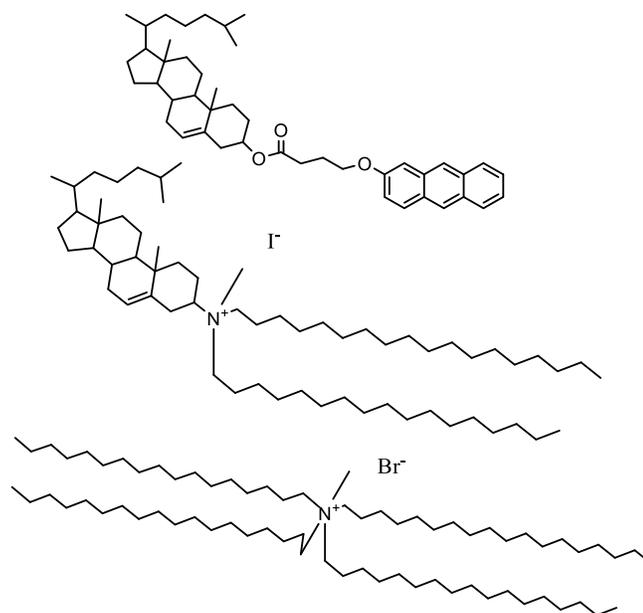


Figura 3.10. Simplificación de organogeladores derivados de colesterol [61].

La Tabla 3.1 muestra las diferentes condiciones de operación para la obtención de organogeladores reportados en la literatura. Como puede observarse, la mayoría de las metodologías de síntesis aplicadas necesitan múltiples etapas de reacción y procesos

complejos de preparación de precursores, con purificaciones intermedias, además de un uso excesivo de reactivos. En algunos el tiempo necesario para la obtención de los derivados finales es muy largo, por ejemplo, la síntesis y purificación reportada por Li *et al.* toma 58 horas, y la reportada por Zhang *et al.* toma en total 4 días y 11.5 horas de reacción. También se puede apreciar una diferencia significativa en los requerimientos energéticos, que van desde intervalos de 0 °C hasta 110 °C, (Li *et al.*, Datta *et al.* y Khayat *et al.*), en contraste con procedimientos que se llevan a cabo a temperatura ambiente 25 °C (Zhang *et al.* y Pathak *et al.*). Es importante resaltar que esta tabla comparativa, representa el proceso de síntesis para obtener un único derivado. En este sentido, la extrapolación a gran escala de las metodologías descritas implicaría que su producción industrial puede verse afectada en términos rentabilidad.

Tabla 3.1 Tabla comparativa de condiciones de síntesis del estado del arte.

Antecedentes	Condiciones de síntesis			
	Reactivos empleados	Etapas de síntesis	Condiciones de síntesis	Etapas de purificación
Zhang <i>et al.</i> , 2020. [52]	29	14 [1]-[5]-[4]-[4]	4 d 11.5 h rxn 0-25 °C	15 [2]-[6]-[7]
Pathak <i>et al.</i> , 2020. [53]	16	3	7 h rxn 25°C	13 [5]-[5]-[3]
Khayat <i>et al.</i> , 2019. [54]	> 16	> 7	> 9:00 h rxn 25-82 °C	> 11
Datta <i>et al.</i> , 2018. [55]	11	3	26 h de rxn 70-110°C	6
Li <i>et al.</i> , 2018. [56]	27	17 [1]-[4]-[2]-[3]-[7]	58 h rxn 0-100 °C	21 [5]-[4]-[7]-[2]-[3]

La Tabla 3.2 muestra los resultados de los procesos de síntesis reportados en la literatura, en términos del número de derivados y rendimiento de reacción. Se puede apreciar la cantidad de derivados que funcionaron como un organogelador, en algunos casos el número de derivados sintetizados es el mismo que el número de organogeladores (Zhang *et al.* y Khayat *et al.*), mientras que en otros se observa que el número de organogeladores fue menor al número de derivados sintetizados (Pathak *et al.*, Datta *et al.* y Li *et al.*). Esto es común en el campo de los geles moleculares, debido a que los cambios mínimos en la

estructura química de un organogelador pueden resultar en la pérdida del comportamiento de gelación, y es por esta razón que los procesos de gelificación se consideran procesos estocásticos. Así mismo, se presentan los porcentajes de rendimiento de síntesis (5), únicamente el de los derivados que funcionaron como organogeladores, y se puede apreciar que además de reportar procesos de síntesis de múltiples etapas, larga duración, y gran número de reactivos empleados, el rendimiento es relativamente bajo, 43 y 67% de acuerdo con Zhang *et al.* y 44% reportado por Pathak *et al.*

Tabla 3.2 Tabla comparativa de resultados de síntesis del estado del arte.

Antecedentes	Resultados de síntesis			
	Moléculas	Geladores	(Id)	Rendimiento (%)
Zhang <i>et al.</i> , 2020. [52]	2	2	1a 1b	43 67
Pathak <i>et al.</i> , 2020. [53]	3	1	2a	44
Khayat <i>et al.</i> , 2019. [54]	4	4	ADBG 1	48
			ADBG 2	47
			ADBG 3	45
			ADBG 4	45
Datta <i>et al.</i> , 2018. [55]	3	1	1	83
Li <i>et al.</i> , 2018. [56]	116	19	1a-Ile-C4	88
			1b-Ile-C4	87
			3a-Ile-C8	87
			5a-Ile-C4	84
			5b-Ile-C6	86
			1a-Phe-C8	89
			5a-Phe-C8	86
			6a-Phe-C4	85
			3a-Val-C6	88
			3a-Val-C8	87
			4a-Val-C4	86
			5a-Val-C6	86
			5a-Val-C8	87
			6a-Val-C8	86
			2a-Ile-C8	89
			2a-Ile-C4	90
2a-Phe-C8	88			
2a-Phe-C6	87			
2a-Val-C6	85			

La Tabla 3.3 muestra los pesos moleculares de los organogeladores reportados en la literatura. Este parámetro establece un referente de la cantidad de elementos presentes en las moléculas de los geladores, se puede observar un intervalo de 256.25 a 626.84 Da.

Tabla 3.3 Tabla comparativa de propiedades de geladores del estado del arte.

Antecedentes	Propiedades de geladores		
	<i>(Id)</i>	<i>Peso molecular (Da)</i>	<i>Fuerzas intermoleculares</i>
Zhang <i>et al.</i> , 2020 [52]	1a	615.8	Puente de hidrógeno
	1b	503.5	Apilamiento π - π
Pathak <i>et al.</i> , 2020. [53]	2a	256.25	Puente de hidrógeno
			Apilamiento π - π Efecto estereo electrónico
Khayat <i>et al.</i> , 2019. [54]	ADBG 1	458.51	Puente de hidrógeno
	ADBG 2	514.62	Apilamiento π - π
	ADBG 3	570.73	Interacción de van der Waals
	ADBG 4	626.84	Alineamiento de cadenas alquílicas largas
Datta <i>et al.</i> , 2018. [55]	1	554.24	Puente de hidrógeno Apilamiento π - π Balance hidrofóbico
Li <i>et al.</i> , 2018. [56]	1a-Ile-C4	342.43	
	1b-Ile-C4	371.49	
	3a-Ile-C8	413.57	
	5a-Ile-C4	422.33	
	5b-Ile-C6	478.15	
	1a-Phe-C8	433.56	
	5a-Phe-C8	489.45	
	6a-Phe-C4	411.89	
	3a-Val-C6	371.49	Puente de hidrógeno
	3a-Val-C8	399.54	Apilamiento π - π
	4a-Val-C4	343.43	Interacción de van der Waals
	5a-Val-C6	437.36	
	5a-Val-C8	422.41	
	6a-Val-C8	397.96	
	2a-Ile-C8	412.57	
	2a-Ile-C4	358.51	
	2a-Phe-C8	447.59	
2a-Phe-C6	419.53		
2a-Val-C6	371.49		

Además, se presentan las fuerzas intermoleculares de cada gelador, que gobiernan las propiedades de gelificación de los derivados, las cuales están relacionadas directamente con la estructura química de los mismos.

Las propiedades de gelificación de los derivados reportados en la literatura se resumen en la Tabla 3.4, se observa el número de solventes orgánicos y combustibles que lograron gelificar los derivados, así como el tipo de crudo que logran gelificar, siendo este en su mayoría ligero y mediano, y únicamente Li *et al* reportan gelificación de crudo pesado. También se presentan las concentraciones mínimas de gelificación, las cuales varían desde concentraciones de 0.2 hasta 10.7%. La temperatura de gel, Tg, también llamada temperatura de fusión, es la temperatura a la cual ocurre la transición gel-sol. Este parámetro se ve afectado tanto por los geladores como por el solvente en el que se formó el gel, por lo tanto, su valor proporciona información de la estabilidad térmica de los geles formados, es decir la energía, en términos de temperatura, necesaria para que un gel regrese a ser una solución, siendo esto relevante para la aplicación de remoción de combustibles de cuerpos de agua. Con esta información se pueden apreciar diferencias de la habilidad de gelificación de los derivados reportados en literatura.

Tabla 3.4 Tabla comparativa de propiedades de gelificación del estado del arte.

<i>Antecedentes</i>	Propiedades de gelificación				
	<i>Solventes</i>	<i>Combustibles</i>	<i>Crudo</i>	<i>C (%)</i>	<i>Tg (°C)</i>
Zhang <i>et al.</i> , 2020 [52]	11	6	1	0.7-10.7	37-103
Pathak <i>et al.</i> , 2020. [53]	3	4	1	0.2-0.3	58-76
Khayat <i>et al.</i> , 2019. [54]	16	0	1	0.2-3	37-60
Datta <i>et al.</i> , 2018. [55]	2	3	2	1.25-2.47	55-60
Li <i>et al.</i> , 2018. [56]	0	5	7	0.42-9.37	----

Finalmente, la Tabla 3.5, presenta los métodos de aplicación de los geladores en sistemas monofásicos para solventes orgánicos, combustibles y crudo. En todos los sistemas monofásicos se utilizó un proceso de calentamiento seguido de enfriamiento, o un proceso

de agitación. Los sistemas bifásicos son aplicados para pruebas con agua de mar y crudo, el método más común es la aplicación en polvo, sin embargo, esta se caracteriza por tener una superficie de contacto reducida, que se traduce en tiempos de gelificación excesivamente largos, por otro lado, el emplear un solvente portador no es práctico para aplicaciones reales, y se complica aún más si el solvente portador tiene que ser calentado o enfriado antes de ser aplicado. Se reporta también la aplicación de compositos (Pathak *et al.* y Zhang *et al.*), con los que se busca tener una mayor área de contacto entre el crudo y el gelador, aumentando así la recuperación de los combustibles.

Tabla 3.5 Tabla comparativa de métodos de aplicación de geladores del estado del arte.

Antecedentes	Métodos de aplicación	
	<i>Sistema monofásico</i>	<i>Sistema bifásico</i>
Zhang <i>et al.</i> , 2020 [52]	En polvo	Directa, en polvo Composito, papel filtro recubierto de gelador
Pathak <i>et al.</i> , 2020. [53]	En polvo	Directa, en polvo Solvente portador, gasolina caliente Composito, gelador-almidón, en polvo
Khayat <i>et al.</i> , 2019. [54]	En polvo	Directa, en polvo Mezcla semi seca, gelador-tolueno
Datta <i>et al.</i> , 2018. [55]	En polvo	Directa, en polvo
Li <i>et al.</i> , 2018. [56]	En polvo	Solvente portador, acetato de etilo-etanol

4 Metodología

En este capítulo se describe el desarrollo experimental, con los pasos que se siguieron en la síntesis, purificación y las condiciones de trabajo empleadas. Se describen las técnicas de caracterización aplicadas, las características de los equipos utilizados y las pruebas de gelificación para establecer los resultados de la aplicación a estudiar.

4.1 Síntesis de moléculas.

Un total de 18 moléculas fueron sintetizadas a través del mecanismo de reacción para preparación de éteres, conocido como síntesis de Williamson [62–64], como se observa en la Figura 4.1. La síntesis de Williamson es una reacción entre un haluro de alquilo y un alcohol en medio básico, es una reacción sustitución nucleofílica.

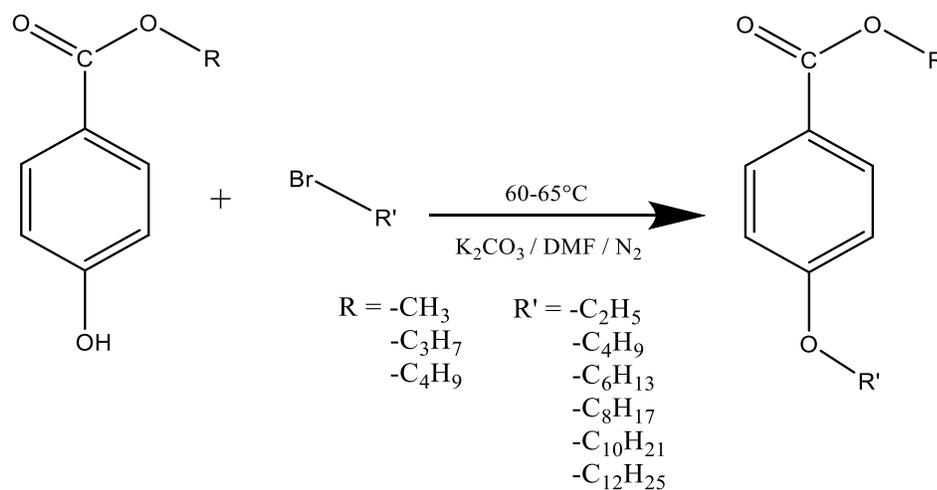


Figura 4.1 Síntesis de moléculas propuestas

El carbonato de potasio se usa como un iniciador el cual produce el medio alcalino que genera el desprendimiento de un hidrógeno (protón) de un alcohol, en este caso del 4-hidroxibenzoato de alquilo, formando un alcóxido, este posteriormente reacciona con el bromuro de alquilo para generar la sustitución de la cadena alquílica. Los reactivos utilizados para llevar a cabo esta reacción fueron: p-hidroxibenzoato de metilo ($C_8H_8O_3$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), p-hidroxibenzoato de propilo ($C_{10}H_{12}O_3$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), p-hidroxibenzoato de butilo ($C_{11}H_{14}O_3$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), 1-Bromoetano (C_2H_5Br , 99%, Sigma-Aldrich), 1-Bromobutano (C_4H_9Br , 99%, Sigma-Aldrich), 1-Bromohexano ($C_6H_{13}Br$, 99%, Sigma-Aldrich), 1-Bromooctano ($C_8H_{17}Br$, 99%, Sigma-Aldrich), 1-Bromodecano ($C_{10}H_{21}Br$, 99%, Sigma-Aldrich), 1-Bromododecano ($C_{12}H_{25}Br$, 99%, Sigma-Aldrich), Carbonato de potasio (K_2CO_3 , ACS, Sigma-Aldrich) como iniciador de la reacción, dimetilformamida (DMF, $(CH_3)_2N-CHO$, Sigma-Aldrich) como medio de reacción.

Se prepararon soluciones de un alquil hidroxibenzoato con carbonato de potasio en dimetilformamida a 60-65 °C con agitación constante, en medio inerte (atmósfera de N_2), durante dos horas, después se agregó un bromuro de alquilo, manteniendo las mismas condiciones durante ocho horas. Al término del tiempo de reacción se realizó el lavado de las mezclas de reacción con 1000 mL de agua destilada a 5 °C, las mezclas de reacción diluidas fueron filtradas a vacío y los productos obtenidos se colocaron en un desecador hasta eliminar los excesos de humedad y finalmente obtener los productos deseados. En la se puede observar un diagrama de flujo de las etapas de la síntesis y purificación empleada en este proyecto.

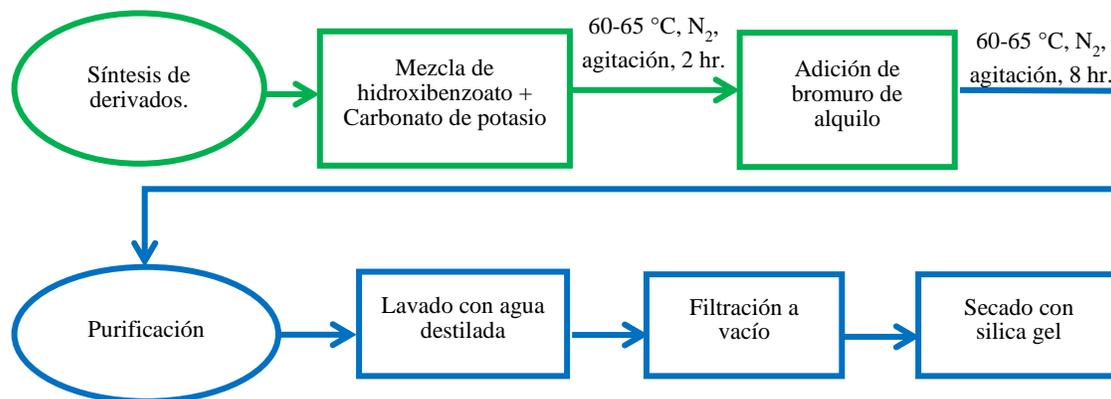


Figura 4.2 Etapas de la síntesis y purificación.

Las moléculas sintetizadas se pueden agrupar en tres familias de compuestos análogos, tomando como base los hidroxibenzoatos, la familia p-oxialquil benzoatos de metilo, p-oxialquil benzoatos de propilo y p-oxialquil benzoatos de butilo, se utilizaron bromuros de cadenas alquílicas de diferente longitud, empezando con una cadena de dos carbonos, incrementando las cadenas con dos carbonos, hasta un bromuro de una cadena con doce carbonos, en la Figura 4.3 se presenta un diagrama con los hidroxibenzoatos y bromuros de alquilo utilizados como reactivos para obtener las dieciocho moléculas propuestas.

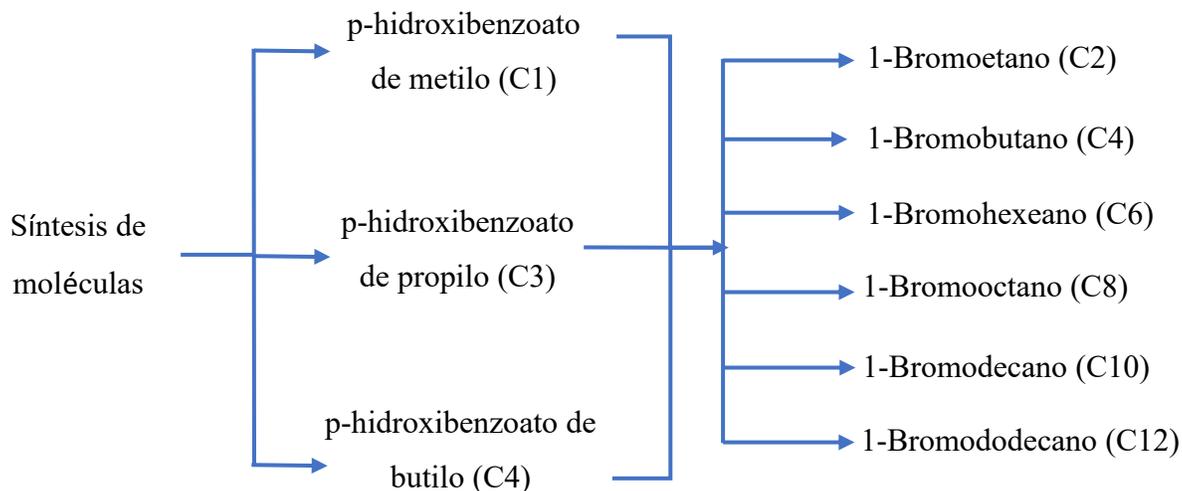


Figura 4.3 Diseño de moléculas propuestas

4.2 Caracterización de moléculas.

4.2.1 Resonancia magnética nuclear (RMN).

Las moléculas obtenidas se estudiaron a través de resonancia magnética nuclear, en un espectrómetro Bruker AVANCE III de 400 MHz. Para el análisis se tomó 15 mg de cada molécula y fueron diluidos en 0.55 mL de cloroformo deuterado (CDCl_3 , 99.8%, con Tetrametilsilano $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ como indicador, Sigma-Aldrich) se obtuvieron espectros de Hidrógeno ^1H y de Carbono ^{13}C a 25 °C y 1 atmósfera de presión. Las señales observadas en los espectros obtenidos corresponden con los núcleos de Hidrógeno y Carbono que se encuentran presentes en la estructura de las moléculas analizadas [65, 66].

4.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier.

Las moléculas sintetizadas se evaluaron en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con la técnica de ATR y una resolución de 4 cm^{-1} y 16 escaneos. Los espectros de infrarrojo dan información sobre la estructura química de los compuestos orgánicos, identificando los cambios energéticos producidos por las transiciones, vibraciones y rotaciones de las moléculas [67, 68].

4.3 Pruebas de aplicación.

4.3.1 Pruebas de gelificación en solventes orgánicos.

Las pruebas de gelificación se realizaron en quince solventes polares y no polares; las pruebas se iniciaron con una concentración de 10% en peso y se buscó determinar la concentración mínima de gelificación. Se realizaron soluciones de las moléculas obtenidas, en los diferentes solventes, posteriormente fueron calentadas hasta formar soluciones homogéneas que se dejaron enfriar a temperatura ambiente, hasta observar cambios. Para determinar la formación de un gel, se utilizó el método del vial invertido, considerando geles aquellos materiales que soportan su propio peso ante el efecto de la gravedad y no fluyen al ser invertidos [69–72].

4.3.2 Pruebas de gelificación en combustibles.

Para las pruebas de gelificación en combustibles se realizaron mezclas 1:1 de agua-combustible, en las cuales se disolvieron las moléculas obtenidas, las soluciones heterogéneas fueron agitadas por 15 minutos, posteriormente se dejaron en reposo a temperatura ambiente hasta observar resultados, con las mismas consideraciones del método de vial invertido [73–76].

4.3.3 Análisis de aplicación directa de gelador en crudo.

Para estudiar el comportamiento de los geladores en crudo, se realizaron pruebas de aplicación directa (polvo y xerogel) en sistemas crudo - agua. En un vaso de precipitados se colocó una relación crudo - agua de 1:500 (0.1:50 mL), empleando crudo Altamira (14.1 °API) y agua destilada, dejando que el crudo se disperse sobre la superficie, posteriormente

se agregaron 50 mg del gelador 1₁₂, en forma de polvo y en forma de xerogel formado en metanol (estructura laminar rectangular). El polvo y el xerogel de 1₁₂ fueron dispersados sobre la mancha de crudo y se dejaron inmóviles hasta observar resultados [77–80].

4.3.4 Impregnación de papel filtro con gelador (PIG).

Como alternativa a la aplicación directa, se propone este procedimiento, en el cual una cantidad de gelador se dispersa, a través de inmersión, sobre un material que posee una gran porosidad, en este caso el papel filtro (PF), este funciona como un soporte, y tiene el potencial de aumentar el área de contacto entre el gelador y el crudo, con esto incrementando la cantidad de crudo que puede ser separado del agua, este nuevo material se denomina papel impregnado con gelador (PIG). Para esto se realizó la inmersión de círculos de 5 cm de diámetro de papel filtro, marca Whatman grado 42, en una solución de gelador – disolvente, se estudió la impregnación en tres disolventes diferentes, metanol, etanol y diclorometano. En un vaso de precipitados se pesó el gelador en polvo (1 - 60 mg) y se agregaron 3 mL de disolvente, se agitó ligeramente hasta observar que el gelador se disolvió por completo, finalmente, se introdujo el PF y se dejó inmóvil hasta que se evaporó el solvente. La impregnación de gelador en el PIG se comprobó mediante gravimetría, pesando el PF antes y después de realizar el procedimiento. Todas las pruebas se realizaron por triplicado, los resultados se reportan como un promedio. Se estudió la tensión superficial entre el agua, el papel filtro (PF) y el papel impregnado con gelador (PIG), en tensiómetro Attension Theta Lite 101 [52, 81].

4.3.5 Remoción de petróleo con papel filtro impregnado con gelador (PIG/C).

Para estas pruebas se estudiaron sistemas agua - crudo, empleando agua destilada, agua de mar y petróleo crudo de cinco pozos diferentes, los cuales se enlistan en la tabla 4.1. Se seleccionó la molécula geladora que presentó mayor habilidad de gelación, el derivado 1₁₂, impregnado en PIG, a través del procedimiento antes descrito. En un vaso de precipitados se colocaron relaciones crudo - agua de 1:500 (0.1:50 mL), 3:500 (0.3:50 mL) y 5:500 (0.5:50 mL), se agregó crudo en el centro del vaso y se mantuvo bajo agitación ligera hasta que se dispersó por completo en toda la superficie del agua, una vez disperso, se colocó el PIG encima de la mancha de crudo y se dejó inmóvil hasta observar resultados [52].

Tabla 4.1 Crudo empleado en pruebas de remoción.

Crudo	Tipo	°API	Densidad
Ebano	Pesado	16.16	0.957
Altamira	Pesado	14.1	0.950
Aguacate	Pesado	12.0	0.979

Posteriormente usando un par de pinzas, se retiró el papel filtro impregnado, ahora con crudo sorbido (PIG/C), separando el crudo del agua. La capacidad de remoción del PIG se comprobó mediante gravimetría, pesando el PIG antes y después de realizar el procedimiento. Todas las pruebas se realizaron por triplicado, los resultados se reportan como un promedio. Se empleó la ecuación (1) para reportar la capacidad de sorción [82].

$$q_t = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \dots \dots \dots (1)$$

Donde:

q_t = capacidad de sorción (mg/mg).

m_t = masa del material impregnado (mg).

(peso del papel impregnado con gelador con crudo sorbido PIG/C).

m_0 = masa del material sorbente (mg).

(peso del papel impregnado con gelador PIG).

4.4 Caracterización de geles.

4.4.1 Obtención de diagramas de fase

Para determinar la temperatura de fusión de gel (Tgs) o la temperatura de transición de gel a solución, se prepararon geles a diferentes concentraciones, de 5 al 10%, una vez formados se aplicó el método de vial invertido a diferentes temperaturas, aumentando 1 °C hasta encontrar la temperatura en la cual el estado en gel no se mantiene estable y sus componentes comienzan a fluir a través del vial. Con los datos de concentración y temperatura de fusión se graficaron los diagramas de fase Tgs (°C) vs. C (% P/P). Posteriormente, se realizó una correlación con la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 2) para

obtener los calores latentes, los cuales proporcionan información sobre las fuerzas intermoleculares que originan el autoensamblaje [46, 83, 84].

$$\ln(C) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{gs}} \right) + \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots (2)$$

Donde:

C = Concentración de gelificador (% p/p).

ΔH° = Entalpía de transición de gel a solución (KJ/mol).

T_{gs} = Temperatura de transición de gel a solución (Punto de fusión) (K).

R = Constante universal de los gases (KJ/molK).

ΔS = Entropía estandar del sistema (J/molK).

4.4.2 Espectroscopia de ultravioleta visible.

Las mediciones se llevaron a cabo en un Espectrómetro UV-vis modelo Cintra 303, marca GBC Scientific Equipment, para estos estudios se prepararon soluciones al 0.005% (p / v) de las moléculas en solventes donde se presenta gelificación y en solventes donde no se presenta gelificación; se colocaron en una celda de cuarzo de 1 mm de espesor dentro del equipo, con el fin de observar los desplazamientos de los grupos aromáticos para determinar la presencia o ausencia de interacciones entre los enlaces π de las moléculas [85–87].

4.4.3 Estudio morfológico de estructuras tridimensionales (xerogeles).

4.4.3.1 Microscopía óptica de polarización.

Con este análisis se caracterizó la estructura que forma la red tridimensional de los geles, se empleó un microscopio óptico de polarización marca Motic modelo BA310 POL, en conjunto con el software Motic Images Plus. Para este análisis las muestras se dejaron a temperatura y presión atmosféricas hasta que se evaporó el solvente en el que se formó el gel y se obtuvo el xerogel correspondiente. Las muestras fueron colocadas en un portaobjetos y se realizó un barrido superficial con aumento de 4x modificando las condiciones de iluminación [88–90]. Este estudio se realizó en colaboración con el Laboratorio de Investigaciones Avanzadas de la Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo de la Universidad Autónoma de Tamaulipas en el Centro Universitario Sur (FADU-UAT).

4.4.3.2 Microscopía electrónica de barrido.

Para corroborar lo observado mediante la microscopia óptica se seleccionaron muestras de xerogeles representativas, las cuales se analizaron en un microscopio electrónico de barrido, las condiciones de operación fueron intensidad de haz de electrones baja 5.0 kV, distancia de trabajo (WD) 8.3-8.7 mm, aumentos de 100x y 1000x, escala de 100 μm y 10 μm [88–90]. Este estudio se realizó con el apoyo de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQUIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN).

5 Análisis y Resultados

En este capítulo se presenta la sección de resultados obtenidos y la discusión de los mismos, a continuación, se reportan las pruebas de caracterización química RMN, FTIR, las pruebas de gelificación en los diferentes solventes y aceites, las pruebas de contacto de los derivados con petróleo y las pruebas de caracterización de geles UV-vis, SEM, diagramas de fases, que se realizaron para este proyecto.

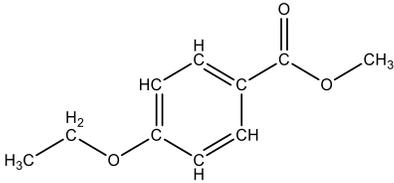
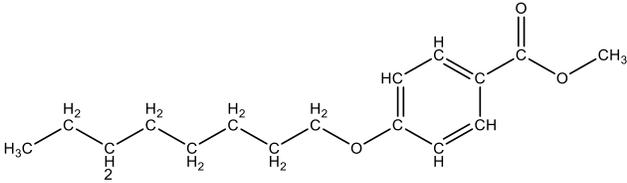
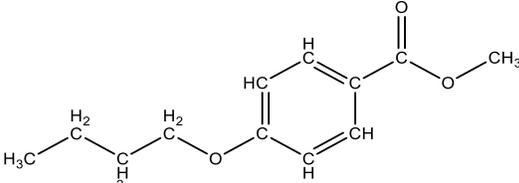
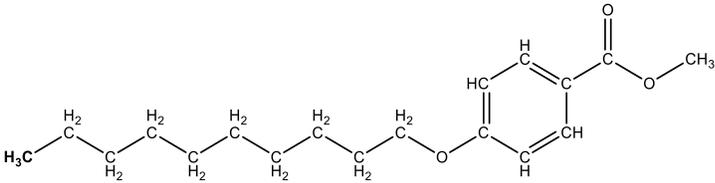
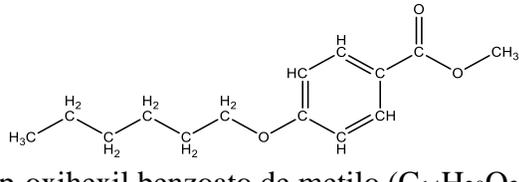
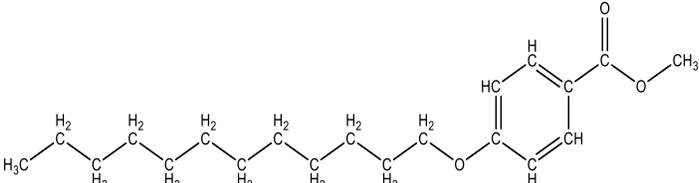
5.1 Síntesis de moléculas.

En las Tablas 5.1, 5.2 y 5.3 se presentan las moléculas obtenidas del diseño, síntesis y purificación, se reporta su nombre, estructura química y la nomenclatura usada para identificar a cada molécula. Las moléculas se pueden describir como tres fracciones que aportan diferentes interacciones moleculares, un grupo aromático, un grupo éster con cadenas alquílicas cortas y un grupo éter con cadenas alquílicas largas; como parte del diseño se estudiaron diferentes longitudes de cadenas alquílicas.

5.1.1 Familia de derivados p-oxialquil benzoato de metilo.

Este grupo de moléculas homólogas consiste en un anillo de benceno p-sustituido, en la posición 1 unido a un grupo éster con un grupo metilo y en la posición 4 se encuentra un grupo éter con una cadena alquílica de longitud variable (dos, cuatro, seis, ocho, diez y doce carbonos).

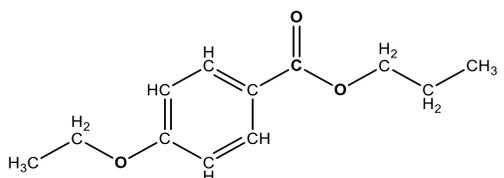
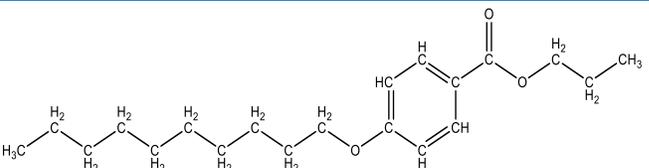
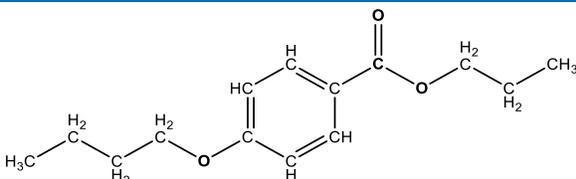
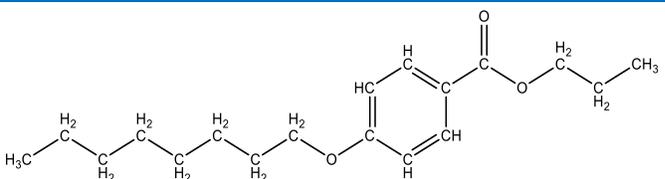
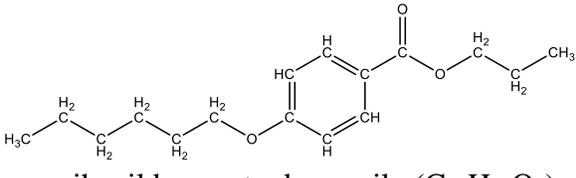
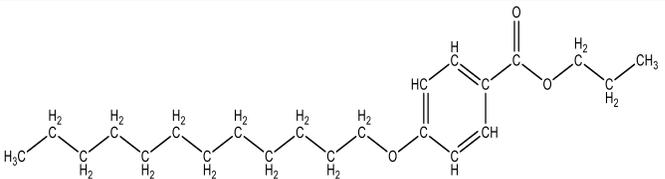
Tabla 5.1. Familia de derivados p-oxialquil benzoato de metilo

ID: 12	ID: 18
 <p>p-oxietil benzoato de metilo (C₁₀H₁₂O₃)</p>	 <p>p-oxioctil benzoato de metilo (C₁₆H₂₄O₃)</p>
ID: 14	ID: 110
 <p>p-oxibutil benzoato de metilo (C₁₂H₁₆O₃)</p>	 <p>p-oxidecil benzoato de metilo (C₁₈H₂₈O₃)</p>
ID: 16	ID: 112
 <p>p-oxihexil benzoato de metilo (C₁₄H₂₀O₃)</p>	 <p>p-oxidodecil benzoato de metilo (C₂₀H₃₂O₃)</p>

5.1.2 Familia de derivados p-oxialquil benzoato de propilo.

Este grupo de moléculas homólogas contiene las mismas fracciones principales observadas en la familia anterior, en cuanto al centro aromático para sustituido con un grupo éster y éter con la misma variación de dos a doce carbonos, la diferencia reside en una variación de la longitud de la cadena alquílica en el grupo éster aumentando de uno a tres carbonos.

Tabla 5.2. Familia de derivados p-oxialquil benzoato de propilo.

ID: 32	ID: 38
 <p>p-oxietil benzoato de propilo (C₁₂H₁₆O₃)</p>	 <p>p-oxidecil benzoato de propilo (C₂₀H₃₂O₃)</p>
ID: 34	ID: 310
 <p>p-oxibutil benzoato de propilo (C₁₄H₂₀O₃)</p>	 <p>p-oxioctil benzoato de propilo (C₁₈H₂₈O₃)</p>
ID: 36	ID: 312
 <p>p-oxihexil benzoato de propilo (C₁₆H₂₄O₃)</p>	 <p>p-oxidodecil benzoato de propilo (C₂₂H₃₆O₃)</p>

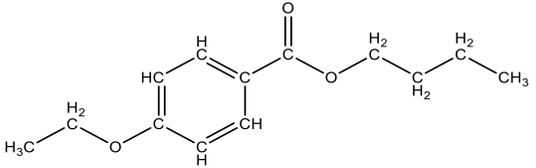
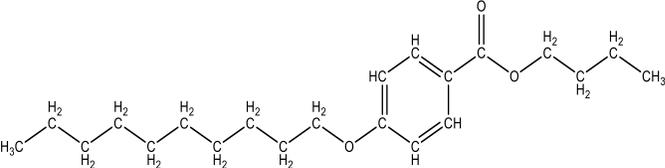
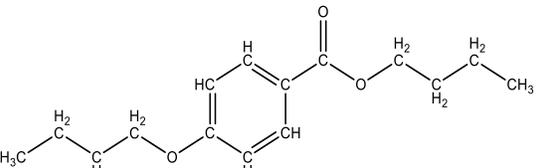
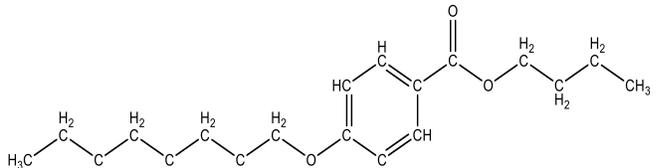
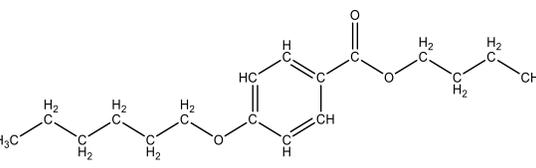
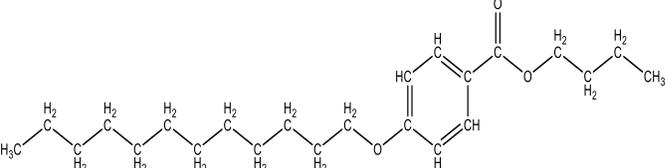
5.1.3 Familia de derivados p-oxialquil benzoato de butilo.

Este grupo de moléculas homólogas presenta las mismas fracciones principales observadas en las familias anteriores, en cuanto al centro aromático p-sustituido con un grupo éster y éter con la misma variación de dos a doce carbonos, la diferencia reside en una variación de la longitud de la cadena alquílica en el grupo éster aumentando a cuatro carbonos.

Se observó que los productos de la reacción se presentaban en dos estados físicos diferentes, las moléculas con cadenas de dos, cuatro y seis carbonos en el grupo éter tienden a ser líquidos incoloros y las moléculas con cadenas alquílicas de ocho, diez y doce carbonos tienden a ser sólidos en forma polvos blancos, esto se debe al aumento de masa molecular y

a la estereoquímica de los derivados, la cual permite o restringe la formación de interacciones que determinan el estado de agregación.

Tabla 5.3. Familia de derivados de p-oxialquil benzoato de butilo.

ID: 42	ID: 448
	
p-oxietil benzoato de butilo (C ₁₃ H ₁₈ O ₃)	p-oxidecil benzoato de butilo (C ₂₁ H ₃₄ O ₃)
ID: 44	ID: 410
	
p-oxibutil benzoato de butilo (C ₁₅ H ₂₂ O ₃)	p-oxioctil benzoato de butilo (C ₁₉ H ₃₀ O ₃)
ID: 46	ID: 412
	
p-oxihexil benzoato de butilo (C ₁₇ H ₂₆ O ₃)	p-oxidodecil benzoato de butilo (C ₂₃ H ₃₈ O ₃)

Es importante mencionar que los productos obtenidos como líquidos presentan una ligera tendencia a cristalizar, sin embargo, sólo sucede en pequeña proporción ya que nunca se observó una cristalización completa [91–93]. La relación del estado físico de las moléculas obtenidas se presenta en la Tabla 5.4, también se reportan los rendimientos de reacción de las mismas, los cuales se encuentran a un nivel similar o por encima de porcentajes reportados en la literatura. Además, los porcentajes altos se traducen en la eficiencia del método, siendo este de pocas etapas que no necesita un gran número de solventes a través del proceso [52-

58]. Estos resultados relevantes fueron obtenidos mediante la modulación y control de la síntesis y purificación. También se reporta el punto de fusión de las muestras sólidas como una medida de la pureza de las mismas, el resultado es un promedio de las repeticiones del análisis, la repetibilidad de estos valores representa la consistencia de un material que no presenta impurezas (compuestos diferentes a los esperados) [94, 95]. Finalmente, con el peso molecular ≤ 3000 Da de los derivados se corrobora que estos materiales pueden ser clasificados como organogeladores de acuerdo a lo descrito en literatura [96].

Tabla 5.4. Estado físico y rendimiento de moléculas.

Código	Estado físico	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°C)	Peso molecular (Da)
1 ₂	Líquido	74.4	----	180.20
1 ₄	Líquido	69.6	----	208.26
1 ₆	Líquido	82.0	----	236.31
1 ₈	Sólido	79.7	38	264.37
1 ₁₀	Sólido	80.5	52	292.42
1 ₁₂	Sólido	81.3	62	320.47
3 ₂	Líquido	70.9	----	208.26
3 ₄	Líquido	71.2	----	236.31
3 ₆	Líquido	74.1	----	264.37
3 ₈	Sólido	80.8	36	292.42
3 ₁₀	Sólido	82.6	38	320.47
3 ₁₂	Sólido	84.4	42	348.53
4 ₂	Líquido	73.5	----	222.28
4 ₄	Líquido	74.8	----	250.34
4 ₆	Líquido	79.2	----	278.39
4 ₈	Sólido	80.5	36	306.45
4 ₁₀	Sólido	78.5	37	334.25
4 ₁₂	Sólido	81.4	39	362.55

5.2 Resonancia magnética nuclear (RMN).

Esta técnica se utilizó para corroborar la pureza y estructura propuesta de las moléculas mediante el análisis de los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno en los espectros de RMN-¹H y de los átomos de carbono en los espectros de RMN-¹³C. En los espectros de resonancia mostrados en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se puede observar una señal en 0 ppm que se atribuye a la presencia del tetrametilsilano (TMS) que en esta técnica se utiliza como referencia, una señal a 7.25 ppm que se atribuye a la presencia de protón (¹H) residual de cloroformo deuterado (CDCl₃) usado como solvente en estos análisis. A continuación se reportan las señales observadas para cada molécula, se indica el código de identificación, el desplazamiento químico, multiplicidad, valor del área bajo la curva (corresponde al número de núcleos de hidrógeno) constante de acoplamiento y finalmente se indica la relación de cada señal con los núcleos de hidrógeno dentro de los grupos funcionales de las moléculas [97–100].

5.2.1 Espectros RMN-¹H familia p-oxialquil benzoato de metilo.

En la Figura 5.1 se presentan los espectros RMN-¹H obtenidos para la familia de derivados de benzoato de metilo. Molécula 1₂ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Ar-**H**), 6.90 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Ar-**H**), 4.09 (t, 2H, J = 7.1 Hz, -O-**CH**₂-), 3.89 (s, 3H, -COO-**CH**₃), 1.44 (t, 3H, J = 7.0 Hz, R-**CH**₃).

Para la molécula 1₄ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.98 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-**H**), 6.90 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Ar-**H**), 4.01 (t, 2H, J = 6.5 Hz, -O-**CH**₂-), 3.89 (s, 3H, -COO-**CH**₃), 1.75 (m, 2H, -**CH**₂-), 1.45 (m, 2H, -**CH**₂-), 0.98 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-**CH**₃).

Para la molécula 1₆ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.98 (d, 2H, J = 9.3 Hz, Ar-**H**), 6.90 (d, 2H, J = 9.3 Hz, Ar-**H**), 4.01 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -O-**CH**₂-), 3.89 (s, 3H, -COO-**CH**₃), 1.76 (m, 2H, -**CH**₂-), 1.43 (m, 2H, -**CH**₂-), 1.35 (m, 4H, -**CH**₂-), 0.92 (t, 3H, J = 7.1 Hz, R-**CH**₃).

Para la molécula 1₈ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-**H**), 6.91 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-**H**), 4.01 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -O-**CH**₂-), 3.89 (s, 3H, -COO-**CH**₃), 1.76 (m, 2H, -**CH**₂-), 1.41 (m, 2H, -**CH**₂-), 1.30 (m, 8H, -**CH**₂-), 0.89 (t, 3H, J = 6.7 Hz, R-**CH**₃).

Para la molécula 1₁₀ δ H [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Ar-**H**), 6.91 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-**H**), 4.01 (t, 2H, J = 6.5 Hz, -O-**CH**₂-), 3.88 (s, 3H, -COO-**CH**₃), 1.76 (m, 2H, -**CH**₂-), 1.41 (m, 2H, -**CH**₂-), 1.35 (m, 12H, -**CH**₂-), 0.89 (t, 3H, J = 6.8 Hz, R-**CH**₃).

Para la molécula 1₁₂ δ H [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-**H**), 6.91 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-**H**), 4.01 (t, 2H, J = 6.5 Hz, -O-**CH**₂-), 3.89 (s, 3H, -COO-**CH**₃), 1.76 (m, 2H, -**CH**₂-), 1.43 (m, 2H, -**CH**₂-), 1.29 (m, 16H, -**CH**₂-), 0.89 (t, 3H, J = 6.8 Hz, R-**CH**₃).

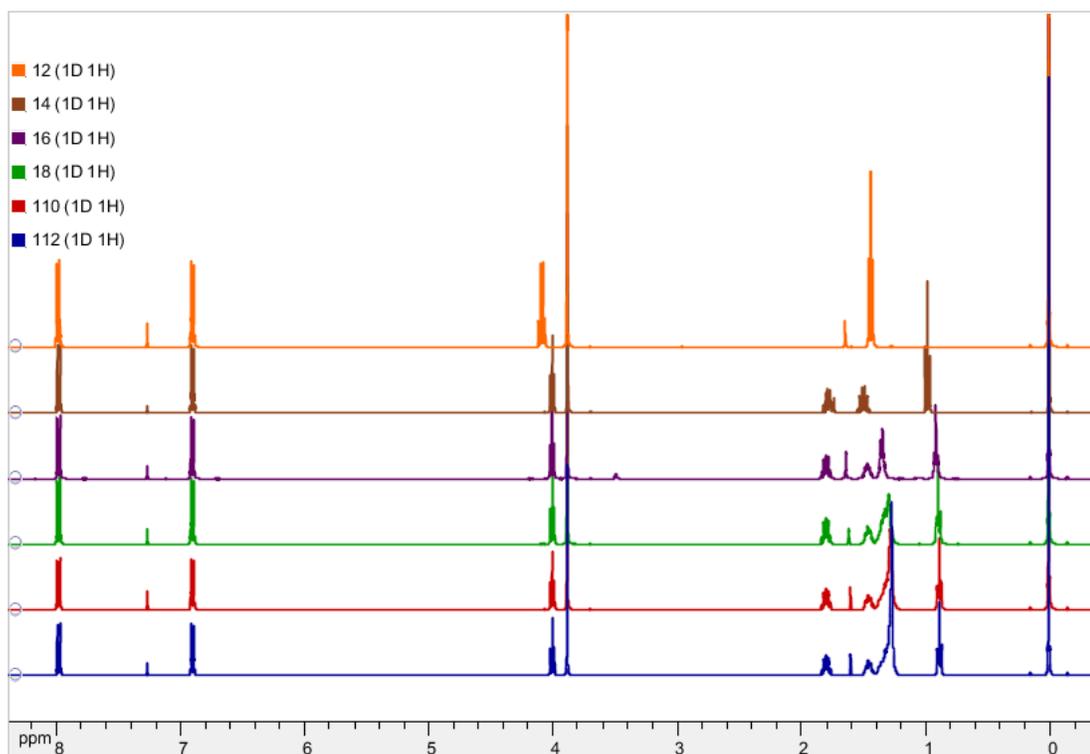


Figura 5.1. Espectros RMN-¹H de 1₂, 1₄, 1₆, 1₈, 1₁₀, 1₁₂.

5.2.2 Espectros RMN-¹H familia p-oxialquil benzoato de propilo.

En la figura 5.2 se presentan los espectros RMN-¹H obtenidos para la familia de derivados de benzoato de propilo. Molécula 3₂ δ H [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 8.00 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-**H**), 6.90 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Ar-**H**), 4.25 (t, 2H, J = 6.7 Hz, -COO-**CH**₂-)

), 4.09 (q, 2H, J = 7.0 Hz, -O-CH₂-), 1.72 (m, 2H, -CH₂-), 1.44 (t, 3H, J = 7.0 Hz, R-CH₃), 1.03 (t, 3H, J = 7.5 Hz, R-CH₃).

Para la molécula 3₄ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 6.9 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar-H), 4.25 (t, 2H, J = 6.7 Hz, -COO-CH₂-), 4.09 (t, 2H, J = 7.1 Hz, -O-CH₂-), 1.92 (m, 2H, J = 6.6, -CH₂-), 1.78 (m, 2H, J = 6.6, -CH₂-), 1.44 (m, 2H, J = 6, -CH₂-), 1.03 (t, 3H, J = 7 Hz, R-CH₃), 0.89 (t, 3H, J = 7.1, R-CH₃).

Para la molécula 3₆ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 6.91 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 4.25 (t, 2H, J = 6.7 Hz, -COO-CH₂-), 4.01 (t, 2H, J = 6.5 Hz, -O-CH₂-), 1.80 (t, 4H, J = 7.1, -CH₂-), 1.51 (m, 2H, -CH₂-), 1.32 (m, 4H, -CH₂-), 1.03 (t, 3H, J = 7.5 Hz, R-CH₃), 0.92 (t, 3H, J = 7.0 Hz, R-CH₃).

Para la molécula 3₈ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 6.91 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Ar-H), 4.26 (t, 2H, J = 6.7 Hz, -COO-CH₂-), 4.01 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -O-CH₂-), 1.80 (t, 4H, J = 7.0, -CH₂-), 1.42 (m, 2H, -CH₂-), 1.34 (m, 8H, -CH₂-), 1.03 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃), 0.87 (t, 3H, J = 7.4 Hz R-CH₃).

Para la molécula 3₁₀ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 6.91 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Ar-H), 4.26 (t, 2H, J = 6.7 Hz, -COO-CH₂-), 4.01 (t, 2H, J = 6.5 Hz, -O-CH₂-), 1.80 (t, 4H, J = 7.9 Hz, -CH₂-), 1.41 (m, 2H, -CH₂-), 1.35 (m, 12H, -CH₂-), 1.03 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃), 0.89 (t, 3H, J = 6.8 Hz, R-CH₃).

Para la molécula 3₁₂ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.98 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 6.90 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 4.24 (t, 2H, J = 6.7 Hz, -COO-CH₂-), 4.00 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -O-CH₂-), 1.74 (m, 4H, -CH₂-), 1.42 (m, 2H, -CH₂-), 1.33 (m, 16H, -CH₂-), 1.02 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃), 0.88 (t, 3H, J = 6.8 Hz, R-CH₃).

5.2.3 Espectros RMN-¹H familia p-oxialquil benzoato de butilo.

En la Figura 5.3 se presentan los espectros RMN-¹H obtenidos para la familia de derivados de benzoato de butilo. Molécula 4₂ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.95 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 6.87 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 4.29 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -COO-CH₂-), 4.08 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -O-CH₂-), 2.16 (m, 2H, -CH₂-), 1.75 (m, 2H, -CH₂-), 1.41 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃), 0.97 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃). Para la molécula 4₄ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 6.91 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-H), 4.30 (t, 2H, J

= 6.6 Hz, -COO-CH₂-), 4.02 (t, 2H, J = 6.5 Hz, -O-CH₂-), 1.70 (m, 4H, -CH₂-), 1.42 (m, 4H, -CH₂-), 0.78 (m, 6H, R-CH₃).

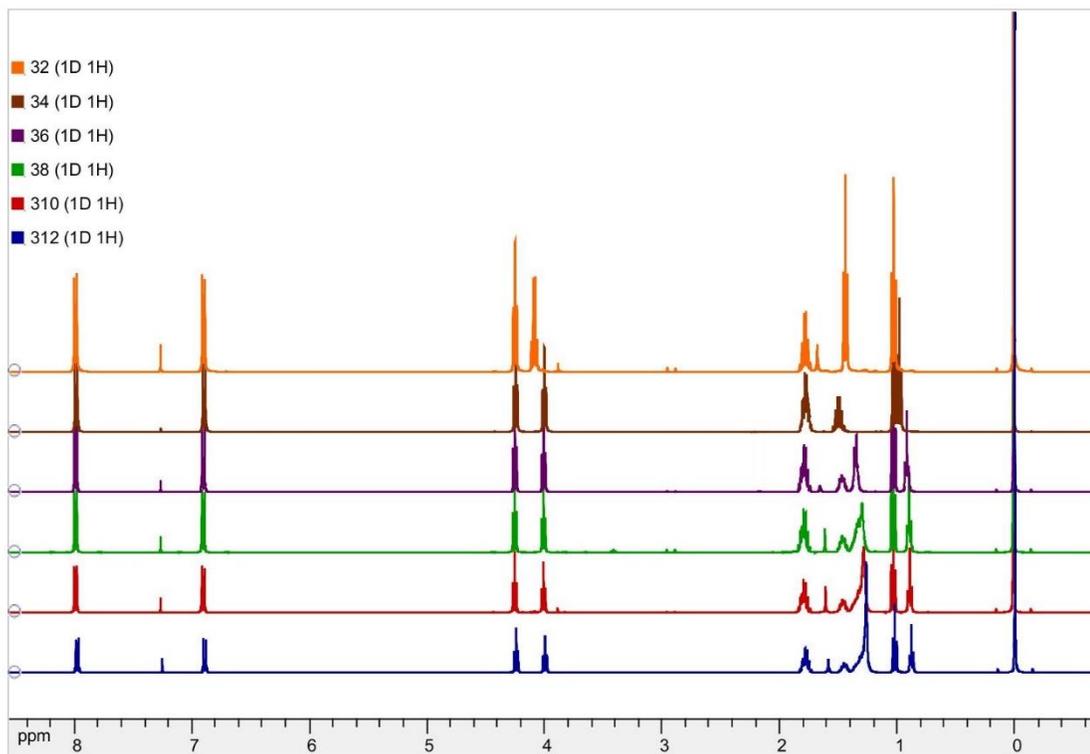


Figura 5.2. Espectros RMN-¹H de 3₂, 3₄, 3₆, 3₈, 3₁₀, 3₁₂.

Para la molécula 4₆ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 8.9 Hz, Ar-**H**), 6.91 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Ar-**H**), 4.30 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -COO-CH₂-), 4.01 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -O-CH₂-), 1.70 (m, 4H, -CH₂-), 1.41 (m, 4H, -CH₂-), 1.32 (m, 4H, -CH₂-), 0.98 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃), 0.89 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃).

Para la molécula 4₈ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.95 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Ar-**H**), 6.87 (d, 2H, J = 9.0 Hz, Ar-**H**), 4.29 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -COO-CH₂-), 4.00 (t, 2H, J = 6.5 Hz, -O-CH₂-), 1.70 (m, 4H, -CH₂-), 1.43 (m, 4H, -CH₂-), 1.26 (m, 8H, -CH₂-), 0.98 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃), 0.87 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃).

Para la molécula 4₁₀ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 8.7 Hz, Ar-**H**), 6.91 (d, 2H, J = 8.8 Hz, Ar-**H**), 4.30 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -COO-CH₂-), 4.01 (t, 2H, J =

6.5 Hz, -O-CH₂-), 1.70 (m, 4H, -CH₂-), 1.45 (m, 4H, -CH₂-), 1.30 (m, 12H, -CH₂-), 0.99 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃), 0.89 (t, 3H, J = 6.8 Hz, R-CH₃).

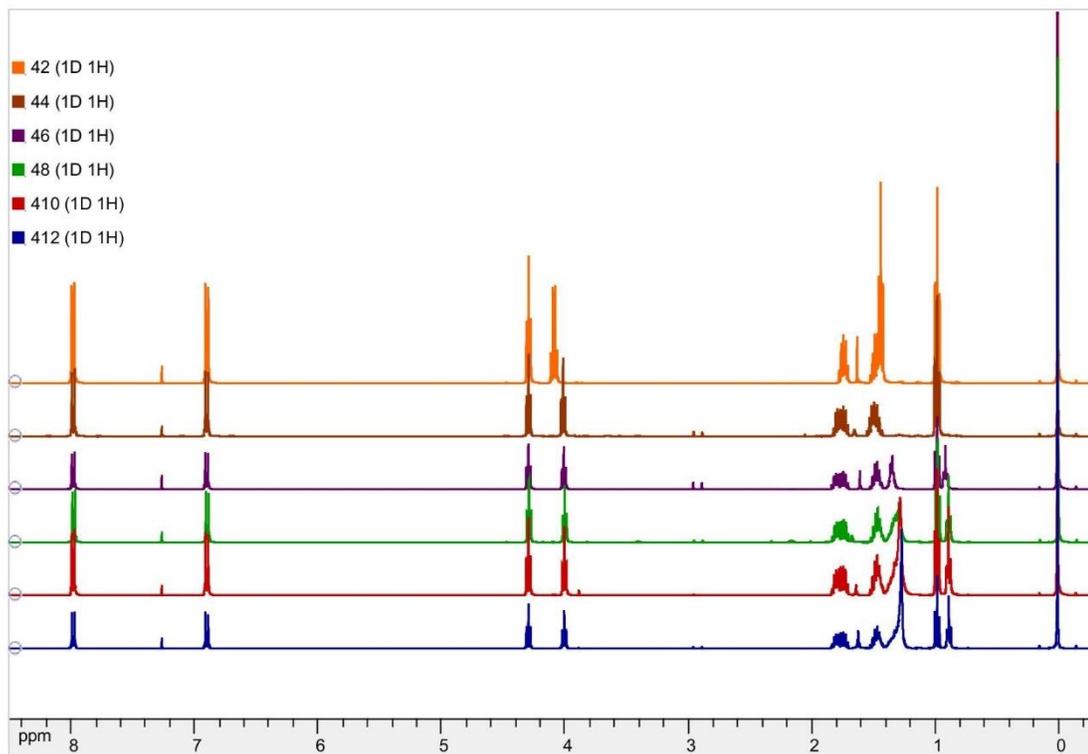


Figura 5.3. Espectros RMN-¹H de 4₂, 4₄, 4₆, 4₈, 4₁₀, 4₁₂.

Para la molécula 4₁₂ δH [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.99 (d, 2H, J = 9.3 Hz, Ar-H), 6.91 (d, 2H, J = 9.3 Hz, Ar-H), 4.30 (t, 2H, J = 6.7 Hz, -COO-CH₂-), 4.01 (t, 2H, J = 6.6 Hz, -O-CH₂-), 1.71 (m, 4H, -CH₂-), 1.41 (m, 4H, -CH₂-), 1.30 (m, 16H, -CH₂-), 0.99 (t, 3H, J = 7.4 Hz, R-CH₃), 0.89 (t, 3H, J = 6.8 Hz, R-CH₃).

En todos los espectros se pueden observar grupos de señales en tres zonas diferentes, y estos corresponden con los grupos funcionales presentes en las moléculas, entre 6.9-7.9 ppm se observan las señales generadas por los protones (núcleos de hidrógeno) del anillo aromático, entre 3.9-4.5 ppm se presentan los protones que están unidos a átomos de oxígeno, elemento que genera un efecto de apantallamiento sobre los núcleos y por esta razón las señales son desplazadas a este intervalo dentro de la escala δ, finalmente, se observa un grupo de señales entre 0.8-1.9 ppm estas señales se generan por los protones de las cadenas

alquílicas de las moléculas, existe un aumento en el número de señales proporcional al aumento de la longitud de la cadena alquílica (grupos metileno $-\text{CH}_2-$) [97–100].

5.2.4 Espectros RMN- ^{13}C familia p-oxialquil benzoato de metilo.

Las señales que se observan en el espectro de RMN- ^{13}C son líneas verticales, sin desdoblamientos de espín-espín como se observan en los espectros RMN- ^1H . Esto debido a que la abundancia relativa del ^{13}C es sólo el 1%, siendo estos los átomos de carbono que entran en resonancia, y por tanto, la probabilidad que el núcleo de un ^{13}C se encuentre adyacente a otro núcleo de ^{13}C es mínima, resultando en señales sin desdoblamiento (multiplicidad), en estos espectros se pueden observar dos tipos de señales una en dirección positiva que corresponden a los carbonos primarios y terciarios, la segunda en dirección negativa que corresponden a los carbonos secundarios y cuaternarios.

En las figuras 5.4, 5.5 y 5.6 se presentan los espectros RMN- ^{13}C de los derivados obtenidos, en todos se pueden identificar grupos de señales de acuerdo a los grupos funcionales dentro de los derivados, alrededor de 13.8-31.9 ppm se presentan las señales de los núcleos de carbono presentes en las cadenas alquílicas y también se aprecia un aumento de señales en función al aumento de carbonos en los diferentes derivados, entre 51.8-68.2 ppm se identifican señales asociadas con los carbonos que se encuentran adyacentes a los grupos que contienen oxígeno, cerca de 114.02-131.5 ppm las señales se pueden asociar con los carbonos dentro del anillo aromático y en 162.9-166.5 ppm se observan las señales de los carbonos de los grupos éster y éter. Por otra parte se observa una señal alrededor de 77 ppm que se atribuye a la presencia de carbono (^{13}C) del cloroformo deuterado (CDCl_3) usado como solvente en estos análisis, en los siguientes párrafos podremos notar que los núcleos de carbono en el anillo aromático que se encuentran en la posición 2 y 6 son representados por una única señal y lo mismo sucede con los núcleos 3 y 5, esto se debe a que sus entornos químicos son semejantes, es decir debido a la posición del núcleo de carbono estudiado este tiene núcleos vecinales semejantes, es decir los elementos alrededor de los casos mencionados son iguales generando como resultado una señal que representa dos núcleos [97–100].

En la Figura 5.4 se presentan los espectros RMN-¹³C obtenidos para la familia de derivados de benzoato de metilo. Molécula 1₂ δC [ppm] (100 MHz, CDCl₃, TMS): 166.92 (Ar-COO-R), 162.75 (Ar-C-O-R), 131.58 (Ar-CH 2, 6), 122.42 (Ar-C-COO-R), 114.03 (Ar-CH 3, 5), 63.68 (R-O-CH₂-CH₃), 51.82 (R-COO-CH₃), 14.69 (R-O-CH₂-CH₃).

Para la molécula 1₄ δC [ppm] (100 MHz, CDCl₃, TMS): 166.96 (Ar-COO-R), 162.96 (Ar-C-O-R), 131.58 (Ar-CH 2, 6), 122.27 (Ar-C-COO-R), 114.05 (Ar-CH 3, 5), 67.87 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 51.88 (R-COO-CH₃), 31.18 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 19.23 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 13.88 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 1₆ δC [ppm] (100 MHz, CDCl₃, TMS): 166.94 (Ar-COO-R), 162.98 (Ar-C-O-R), 131.57 (Ar-CH 2, 6), 122.32 (Ar-C-COO-R), 114.08 (Ar-CH 3, 5), 68.22 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 51.83 (R-COO-CH₃), 31.56 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.10 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 25.68 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.60 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 14.03 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 1₈ δC [ppm] (100 MHz, CDCl₃, TMS): 166.93 (Ar-COO-R), 162.98 (Ar-C-O-R), 131.57 (Ar-CH 2, 6), 122.33 (Ar-C-COO-R), 114.07 (Ar-CH 3, 5), 68.22 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 51.82 (R-COO-CH₃), 31.82 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.34 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.24 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.14 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 26.01 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.67 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 14.11 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 1₁₀ δC [ppm] (100 MHz, CDCl₃, TMS): 166.93 (Ar-COO-R), 162.98 (Ar-C-O-R), 131.57 (Ar-CH 2, 6), 122.33 (Ar-C-COO-R), 114.08 (Ar-CH 3, 5), 68.22 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 51.82 (R-COO-CH₃), 31.91 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.58 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.56 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.38 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.33 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.14 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 26 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 14.14 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

5.2.5 Espectros RMN-¹³C familia p-oxialquil benzoato de propilo.

En la Figura 5.5 se presentan los espectros RMN-¹³C obtenidos para la familia de derivados de benzoato de propilo. Molécula 3₂ δC [ppm] (100 MHz, CDCl₃, TMS): 166.51 (Ar-COO-R), 162.68 (Ar-C-O-R), 131.53 (Ar-CH 2, 6), 122.77 (Ar-C-COO-R), 114.01 (Ar-CH 3, 5), 66.22 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃), 63.68 (R-O-CH₂-CH₃), 22.18 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃), 14.70 (R-O-CH₂-CH₃), 10.56 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 3₄ δC [ppm] (100 MHz, CDCl₃, TMS): 166.49 (Ar-COO-R), 162.89 (Ar-C-O-R), 131.50 (Ar-CH 2, 6), 122.69 (Ar-C-COO-R), 114.02 (Ar-CH 3, 5), 67.87 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃), 66.19 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.18 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.19 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃), 19.21 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 13.81 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 10.54 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 3₆ δC [ppm] (100 MHz, CDCl₃, TMS): 166.51 (Ar-COO-R), 162.89 (Ar-C-O-R), 131.51 (Ar-CH 2, 6), 122.70 (Ar-C-COO-R), 114.03 (Ar-CH 3, 5), 68.20 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃), 66.20 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.57 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.11 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 25.69 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.60 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.19 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃), 14.03 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 10.56 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 3₈ δC [ppm] (100 MHz, CDCl₃, TMS): 166.52 (Ar-COO-R), 162.89 (Ar-C-O-R), 131.52 (Ar-CH 2, 6), 122.70 (Ar-C-COO-R), 114.03 (Ar-CH 3, 5), 68.22 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃), 66.21 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.82 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.14 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.24 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.34 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 26.01 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.67 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.20 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃), 14.11 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 10.56 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 3₁₀ δC [ppm] (100 MHz, CDCl₃, TMS): 166.53 (Ar-COO-R), 162.89 (Ar-C-O-R), 131.52 (Ar-CH 2, 6), 122.70 (Ar-C-COO-R), 114.03 (Ar-CH 3, 5),

68.22 (R-COO-**CH**₂-CH₂-CH₃), 66.21 (R-O-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.91 (R-O-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.58 (R-O-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.56 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.38 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.33 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.14 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₃), 26 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₃), 22.70 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₃), 22.19 (R-COO-CH₂-**CH**₂-CH₃), 14.13 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₃), 10.56 (R-COO-CH₂-CH₂-**CH**₃).

Para la molécula 3₁₂ δC [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 166.52 (Ar-**COO**-R), 162.89 (Ar-**C-O**-R), 131.52 (Ar-**CH** 2, 6), 122.70 (Ar-**C-COO**-R), 114.03 (Ar-**CH** 3, 5), 68.22 (R-COO-**CH**₂-CH₂-CH₃), 66.21 (R-O-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.93 (R-O-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.67 (R-O-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.65 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.60 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.58 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.38 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.36 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.14 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₃), 26.07 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₃), 22.71 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₃), 22.19 (R-COO-CH₂-**CH**₂-CH₃), 14.14 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₃), 10.56 (R-COO-CH₂-CH₂-**CH**₃).

5.2.6 Espectros RMN-¹³C familia p-oxialquil benzoato de butilo.

En la Figura 5.6 se presentan los espectros RMN-¹³C obtenidos para la familia de derivados de benzoato de butilo. Molécula 4₂ δC [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 166.49 (Ar-**COO**-R), 162.67 (Ar-**C-O**-R), 131.52 (Ar-**CH** 2, 6), 122.76 (Ar-**C-COO**-R), 113.99 (Ar-**CH** 3, 5), 64.49 (R-COO-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₃), 63.65 (R-O-**CH**₂-CH₃), 30.86 (R-COO-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₃), 19.31 (R-COO-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₃), 14.68 49 (R-O-CH₂-**CH**₃), 13.78 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₃).

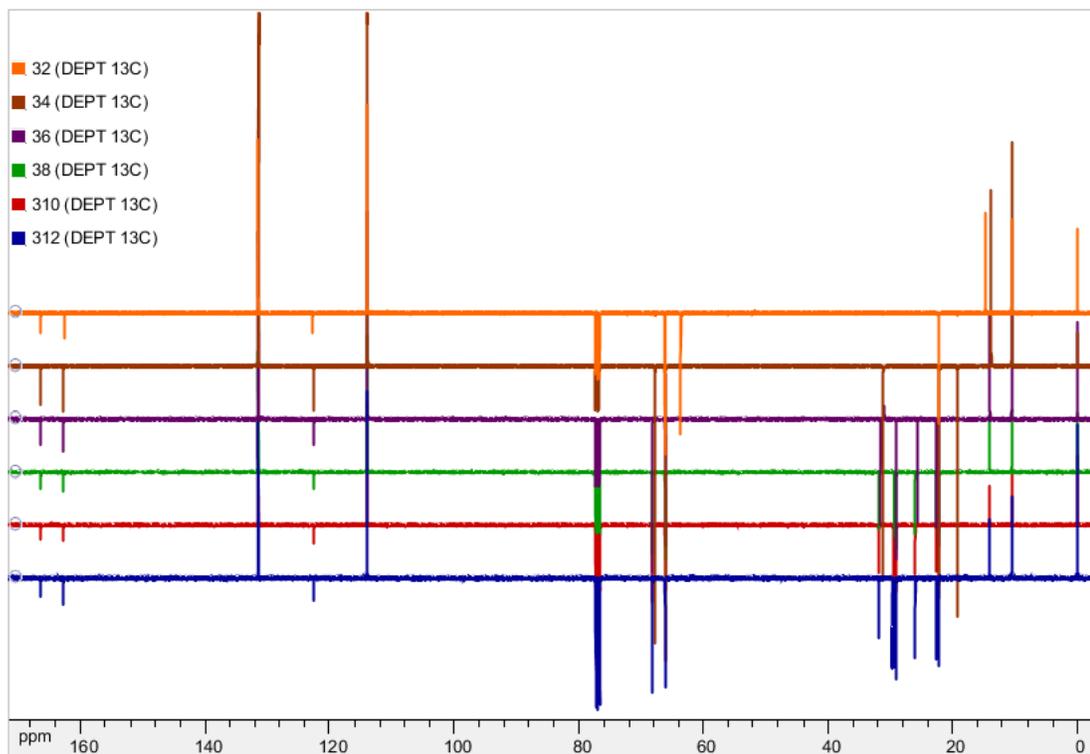


Figura 5.5 Espectros RMN-¹³C de 3₂, 3₄, 3₆, 3₈, 3₁₀, 3₁₂.

Para la molécula 4₄ δC [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 166.53 (Ar-COO-R), 162.89 (Ar-C-O-R), 131.51 (Ar-CH 2, 6), 122.71 (Ar-C-COO-R), 114.03 (Ar-CH 3, 5), 67.88 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 64.50 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.18 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 30.87 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 19.32 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 19.21 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 13.83 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 13.80 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 4₆ δC [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 166.54 (Ar-COO-R), 162.89 (Ar-C-O-R), 131.52 (Ar-CH 2, 6), 122.71 (Ar-C-COO-R), 114.04 (Ar-CH 3, 5), 68.21 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 64.51 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.57 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 30.87 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.11 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 25.69 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.61 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 19.32 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 14.04 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 13.80 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 4₈ δC [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 166.52 (Ar-COO-R), 162.89 (Ar-C-O-R), 131.50 (Ar-CH 2, 6), 122.70 (Ar-C-COO-R), 114.03 (Ar-CH 3, 5), 68.21 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 64.50 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.82 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 30.88 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.35 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.24 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.14 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 26.01 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.67 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 19.31 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 14.10 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 13.79 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 4₁₀ δC [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 166.51 (Ar-COO-R), 162.89 (Ar-C-O-R), 131.51 (Ar-CH 2, 6), 122.71 (Ar-C-COO-R), 114.03 (Ar-CH 3, 5), 68.21 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 64.50 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.91 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 30.88 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.64 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.57 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.39 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.34 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.14 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 26.01 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 22.70 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 19.32 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 14.12 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 13.80 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

Para la molécula 4₁₂ δC [ppm] (400 MHz, CDCl₃, TMS): 166.54 (Ar-COO-R), 162.89 (Ar-C-O-R), 131.51 (Ar-CH 2, 6), 122.70 (Ar-C-COO-R), 114.03 (Ar-CH 3, 5), 68.22 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 64.51 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 31.93 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 30.87 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.67 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.65 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.60 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.58 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.52 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.38 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.14 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃).

CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₂-CH₃), 26.07 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₂-CH₃), 22.71 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₃), 19.33 (R-COO-CH₂-CH₂-**CH**₂-CH₃), 14.13 (R-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₃), 13.81 (R-COO-CH₂-CH₂-CH₂-**CH**₃).

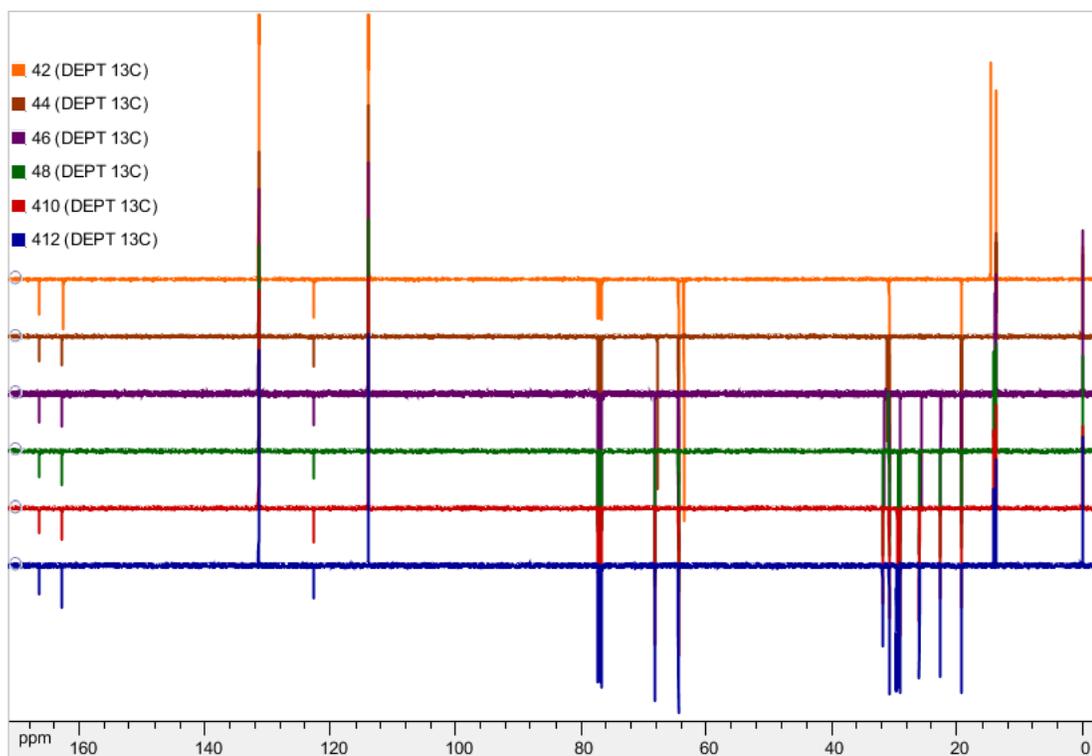


Figura 5.6 Espectros RMN-¹³C de 4₂, 4₄, 4₆, 4₈, 4₁₀, 4₁₂.

5.3 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

5.3.1 Espectros de familia p-oxialquil benzoato de metilo.

En la Figura 5.7 se presentan los espectros infrarrojo de los derivados de la familia metilo 1₂, 1₄, 1₆, 1₈, 1₁₀ y 1₁₂, en estos se pueden observar señales de estiramiento C-H alrededor de 2919 cm⁻¹ que se atribuye a los grupos metilo (CH₃) y en 2850 cm⁻¹ a los grupos metileno (CH₂), alrededor de 1724 cm⁻¹ se observa una señal que se atribuye al estiramiento de ésteres en benzoatos, cerca de 1607 y 1510 cm⁻¹ se observan señales que se relacionadas al estiramiento C=C presente en anillos aromáticos, las flexiones de los grupos metilenos se observan en 1459 cm⁻¹ y las de los grupos metilo en 1440 cm⁻¹, en 1280 y 1105 cm⁻¹ se

observa el estiramiento C-O de los ésteres en benzoatos, en 1257 y 1027 cm^{-1} se observa el estiramiento C-C de éteres aromáticos, el balanceo C-H de anillos aromáticos se puede corroborar en 852, 696 y 513 cm^{-1} y la señal alrededor de 727 cm^{-1} sufre una variación en su intensidad y desplazamiento en relación al aumento de grupos metileno de las cadenas alquílicas del grupo éter y éster [50, 51, 101].

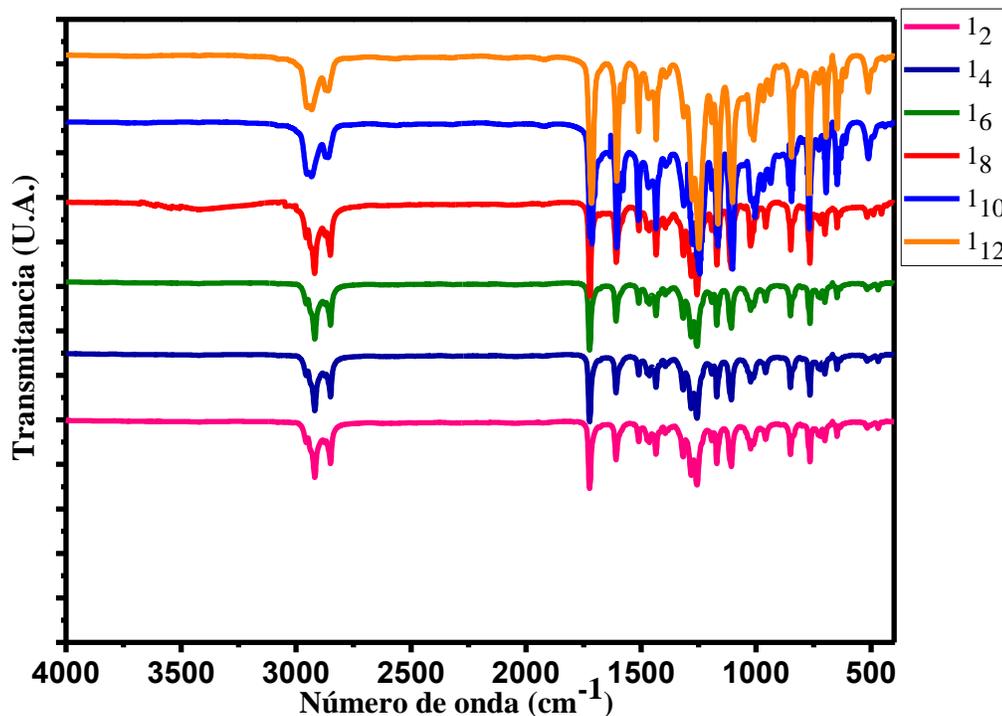


Figura 5.7 Espectros FT-IR de 1₂, 1₄, 1₆, 1₈, 1₁₀, 1₁₂.

5.3.2 Espectros de familia p-oxialquil benzoato de propilo.

En la Figura 5.8 se presentan los espectros infrarrojo de los derivados de la familia propilo 3₂, 3₄, 3₆, 3₈, 3₁₀ y 3₁₂ en estos se pueden observar señales de estiramiento C-H alrededor de 2965 cm^{-1} que se atribuye a los grupos metilo (CH_3) y en 2873 cm^{-1} atribuidos a los grupos metileno (CH_2), alrededor de 1711 cm^{-1} se observa una señal que se atribuye al estiramiento de ésteres en benzoatos, cerca de 1607 y 1570 cm^{-1} se observan señales que se atribuyen al estiramiento C=C presente en anillos aromáticos.

Las flexiones de los grupos metilenos se observan en 1511 cm^{-1} y las de los grupos metilo en 1465 cm^{-1} , en 1316 y 1165 cm^{-1} se observa el estiramiento C-O de los ésteres en

benzoatos, en 1249 y 1030 cm^{-1} se observa el estiramiento C-C de éteres aromáticos, el balanceo C-H de anillos aromáticos se puede corroborar en 847, 695 y 510 cm^{-1} y la señal alrededor de 724 cm^{-1} sufre una variación en su intensidad y desplazamiento en relación al aumento de grupos metileno de las cadenas alquílicas del grupo éter y éster [50, 51, 101].

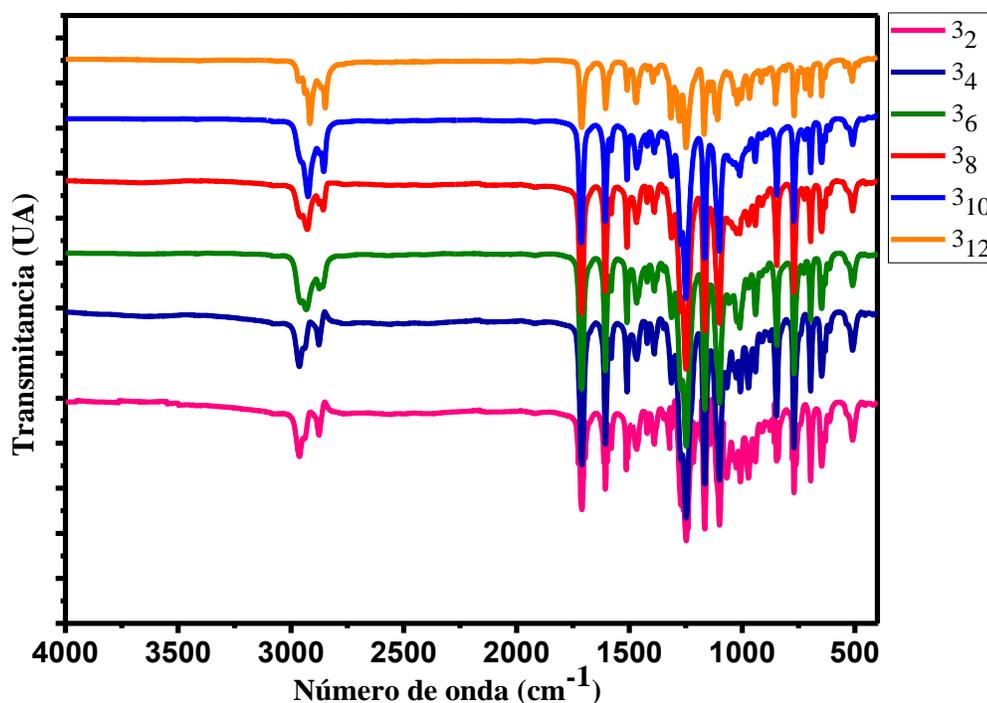


Figura 5.8 Espectros FT-IR de 3₂, 3₄, 3₆, 3₈, 3₁₀, 3₁₂.

5.3.3 Espectros de familia p-oxialquil benzoato de butilo.

En la Figura 5.9 se presentan los espectros infrarrojo de los derivados de la familia butilo 4₂, 4₄, 4₆, 4₈, 4₁₀ y 4₁₂ en estos se pueden observar señales de estiramiento C-H alrededor de 2925 cm^{-1} que se atribuye a los grupos metilo (CH_3) y en 2851 cm^{-1} atribuidos a los grupos metileno (CH_2), alrededor de 1713 cm^{-1} se observa una señal que se atribuye al estiramiento de ésteres en benzoatos, cerca de 1606 y 1503 cm^{-1} se observan señales que se atribuyen al estiramiento C=C presente en anillos aromáticos.

Las flexiones de los grupos metilenos se observan en 1463 cm^{-1} y las de los grupos metilo en 1421 cm^{-1} , en 1253 y 1102 cm^{-1} se observa el estiramiento C-O de los ésteres en benzoatos, en 1253 y 1012 cm^{-1} se observa el estiramiento C-C de éteres aromáticos, el

balanceo C-H de anillos aromáticos se puede corroborar en 844, 692 y 503 cm^{-1} y la señal alrededor de 770 cm^{-1} sufre una variación en su intensidad y desplazamiento en relación al aumento de grupos metileno de las cadenas alquílicas del grupo éter y éster, que se presenta con el aumento de la cadena alquílica entre los derivados [50, 51, 101].

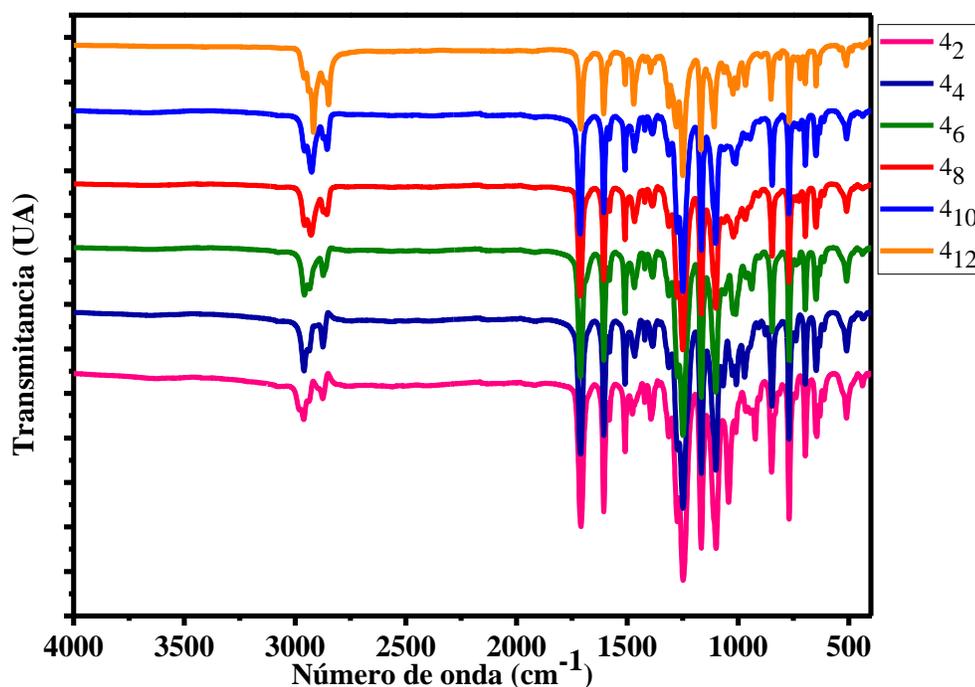


Figura 5.9 Espectros FT-IR de 4₂, 4₄, 4₆, 4₈, 4₁₀, 4₁₂.

5.4 Pruebas de gelificación.

5.4.1 Geles en solventes orgánicos.

En las tablas 5.5, 5.6 y 5.7 se presentan los resultados de las pruebas de gelificación realizadas para cada una de las familias estudiadas, se pueden observar distintos comportamientos, el primero la obtención del estado gel, el cual se corroboró mediante el método del vial invertido a temperatura ambiente (25 °C), estos se identifican con la letra G. Las moléculas que no lograron gelificar y se mantuvieron disueltas en los solventes se identifican con la letra S, las moléculas que se precipitaron y no lograron formar un gel se identificaron con la letra P, cuando las moléculas no se disolvieron por completo en el solvente se identificaron con la letra I de insoluble.

Tabla 5.5. Pruebas de gelificación familia p-oxialquil benzoato de metilo.

Solvente	1 ₂	1 ₄	1 ₆	1 ₈	1 ₁₀	1 ₁₂	Solvente	1 ₂	1 ₄	1 ₆	1 ₈	1 ₁₀	1 ₁₂
Tolueno	S	S	P	S	S	S	Etanol	S	S	S	S	G	G
Pentano	S	S	S	S	S	G	Isopropanol	S	S	S	S	G	G
Ciclohexano	S	S	S	S	S	S	Dimetilformamida	S	S	S	S	S	G
Hexano	S	S	S	S	S	G	Dimetilsulfóxido	S	S	S	S	G	G
Heptano	S	S	S	S	G	G	Acetonitrilo	S	S	S	S	S	G
Acetato de etilo	S	S	S	S	S	S	Cloroformo	S	S	S	S	S	S
Acetona	S	S	S	S	S	S	Tetrahidrofurano	S	S	S	S	S	S
Metanol	S	S	S	S	G	G							

G= gel, S= soluble, P = Precipitado.

Del total de moléculas sintetizadas se obtuvieron 6 organogeladores, es decir, 6 moléculas fueron capaces de formar geles, de la familia de derivados metil, las moléculas 1₁₀ y 1₁₂ presentaron los mejores resultados gelificando el mayor número de solventes orgánicos, 5 y 9 solventes respectivamente. En cuanto a la familia propil la molécula 3₈ gelificó 1 solvente, la 3₁₀ 3 solventes y la 3₁₂ 4 solventes, de la última familia únicamente la molécula 4₁₂ funcionó como organogelador gelificando 2 solventes orgánicos. Teniendo en cuenta los resultados se puede observar una relación directa entre la habilidad de gelificación de las moléculas con la longitud de las cadenas alquílicas en las posiciones éster y éter. Comparando con las moléculas que no presentaron gelificación se puede apreciar que las cadenas alquílicas largas en la posición del éter propician la formación de gel, observamos la tendencia en las moléculas 1₁₂, 3₁₂ y 4₁₂, mientras que aquellas con cadenas de 8 a 2 carbonos no presentan este efecto.

Dentro de esta tendencia observamos que entre más larga es la cadena mejor resultados se obtienen, esto en relación a que el número de solventes gelificados es mayor para los compuestos de cadena de 12 carbonos que los de 10 carbonos, por ejemplo, en el caso de las moléculas 1₁₀ y 1₁₂ con una diferencia de 4 solventes gelificados y este comportamiento se repite entre 3₁₀ y 3₁₂ con una diferencia de 1 solvente, esta comparativa

no se puede realizar en la familia de derivados butil puesto que sólo una molécula funciona como organogelador, otra clara tendencia es el efecto de la cadena alquílica en el grupo éster se puede observar como el la habilidad de las moléculas disminuye al aumentar el número de carbonos en esta posición, esto se aprecia en la disminución de solventes gelificados al aumentar la cadena de los derivados de la familia metil se gelificó un total de 9 solventes, la familia propil 5 solventes y la familia butil 1 solvente.

Tabla 5.6. Pruebas de gelificación familia p-oxialquil benzoato de propilo.

Solvente	3 ₂	3 ₄	3 ₆	3 ₈	3 ₁₀	3 ₁₂	Solvente	3 ₂	3 ₄	3 ₆	3 ₈	3 ₁₀	3 ₁₂
Tolueno	S	S	S	S	S	S	Etanol	S	S	S	S	G	G
Pentano	S	S	S	S	S	P	Isopropanol	S	S	S	S	S	G
Ciclohexano	S	S	S	S	S	S	Dimetilformamida	S	S	S	S	S	S
Hexano	S	S	S	S	S	S	Dimetilsulfóxido	S	S	S	G	G	G
Heptano	S	S	S	S	S	S	Acetonitrilo	S	S	S	S	S	G
Acetato de etilo	S	S	S	S	S	S	Cloroformo	S	S	S	S	S	S
Acetona	S	S	S	S	S	S	Tetrahidrofurano	S	S	S	S	S	S
Metanol	S	S	S	S	G	G							

G= gel, S= soluble, P = Precipitado.

Tabla 5.7. Pruebas de gelificación familia p-oxialquil benzoato de butilo.

Solvente	4 ₂	4 ₄	4 ₆	4 ₈	4 ₁₀	4 ₁₂	Solvente	4 ₂	4 ₄	4 ₆	4 ₈	4 ₁₀	4 ₁₂
Tolueno	S	S	S	S	S	S	Etanol	S	S	S	S	S	S
Pentano	S	S	S	S	S	S	Isopropanol	S	S	S	S	S	S
Ciclohexano	S	S	S	S	S	S	Dimetilformamida	S	S	S	S	S	S
Hexano	S	S	S	S	I	S	Dimetilsulfóxido	S	S	S	S	S	G
Heptano	S	S	S	I	I	S	Acetonitrilo	S	S	S	S	S	S
Acetato de etilo	S	S	S	S	S	S	Cloroformo	S	S	S	S	S	S
Acetona	S	S	S	S	S	S	Tetrahidrofurano	S	S	S	S	S	P
Metanol	S	S	S	S	S	G							

G= gel, S= soluble, P = Precipitado, I = insoluble.

Estos resultados y sus análisis están fundamentados en la relación entre la estructura química de los derivados y las fuerzas intermoleculares que cada grupo funcional aporta para mantener la estructura del gel unida.

El anillo aromático de los organogeladores genera atracción o interacción entre las moléculas debido a la nube de electrones π cargados negativamente del sistema conjugado con el marco de electrones σ cargados positivamente de una molécula vecina [102, 103], las cadenas largas en el grupo éter aportan interacciones de electrostáticas de atracción y repulsión no polares, fuerzas de van der Waals, dentro de estas también se presenta la generación de momentos dipolares instantáneos, fuerzas de dispersión de London, estas fuerzas en conjunto crean una nube electrónica a través de la cadena alquílica lineal, la importancia de esta aportación reside en la longitud de la cadena entre más larga sea esta el área en la cual la nube electrónica puede viajar y expandirse aumenta, es decir las atracciones o interacciones por fuerzas no polares aumentan [104, 105].

Finalmente, el grupo éster con cadena corta genera un dipolo, esto debido a la alta electronegatividad del oxígeno en el grupo funcional (COO) favorecido por la cadena alquílica corta, en esta posición se pudo observar que al aumentar la cadena alquílica se disminuye la habilidad de gelificación este efecto puede ser asociado con la disminución del polo generado por el grupo -COO-R al aumentar el grupo R [106, 107]. Las interacciones intermoleculares trabajan en conjunto para promover el autoensamblaje de las especies, en el caso particular de los derivados estudiados, las interacciones tipo π - π , las fuerzas de van der Waals, fuerzas de dispersión de London y las interacciones dipolo-dipolo producen un balance en el comportamiento hidrofílico-hidrofóbico en los derivados que logran gelificar; una molécula que posea una fracción con grupos funcionales que generen una zona polar (cabeza) y una cadena alquílica larga lineal con un carácter no polar (cola) crea el balance y conjunto de interacciones apropiado para lograr el autoensamblaje [108].

En la figura 5.10 se observa la estructura química y distribución electrónica de los derivados 1₁₂ y 4₁₂, como ya se ha mencionado la diferencia de estos radica en el número de carbonos de la cadena éster en el primer caso es 1 carbono (a) y en el segundo son 4 carbonos (c), en el inciso (b) se muestra como el derivado 1₁₂ cumple con el diseño estructural antes descrito, teniendo una cabeza polar gracias a las interacciones dipolo-dipolo del grupo éster

de cadena corta y las interacciones π del anillo aromático, y la cola no polar debido a la cadena alquílica de 12 carbonos en el grupo éter; en el inciso (d) al estudiar la distribución de la molécula 4_{12} se aprecian dos zonas no polares y en medio de ellas la zona polar, este cambio en la estructura química rompe con el balance polar-no polar de los derivados y esto se ve reflejado en la disminución de solventes gelificados.

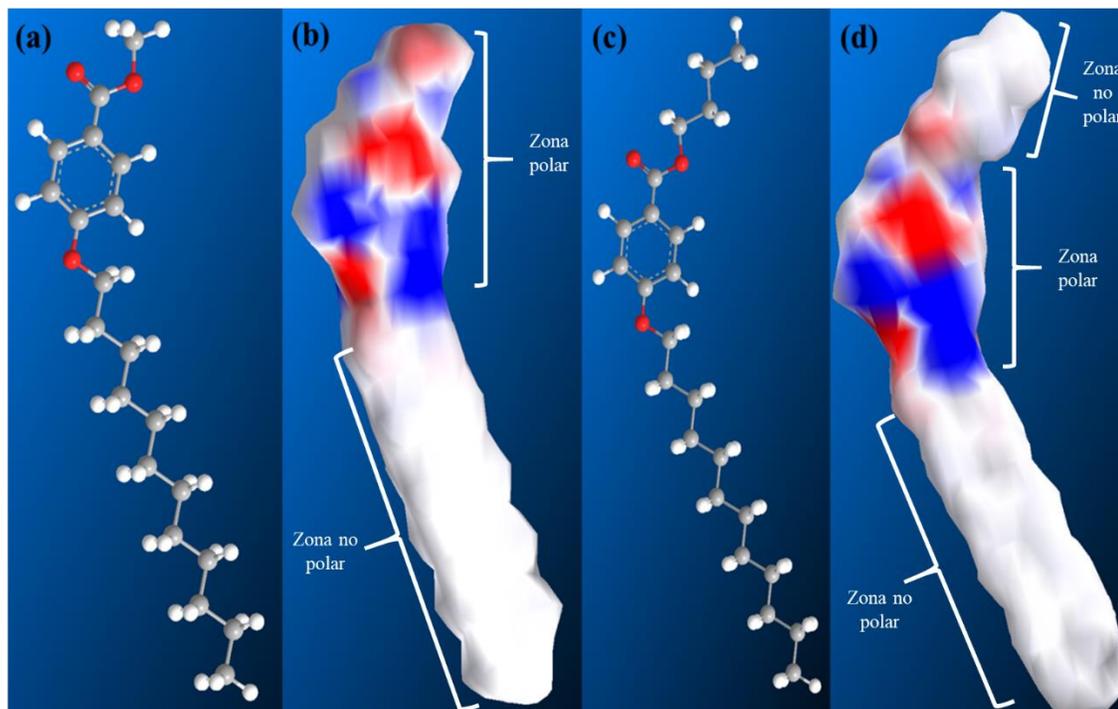


Figura 5.10 Derivado 1_{12} (a), distribución electrónica de 1_{12} (b), derivado 4_{12} (c), distribución electrónica de 4_{12} (d).

Con la figura anterior se compararon el organogelador que mejores resultados dio (1_{12}) con el que menores resultados generó. En la figura 5.11 se muestra una vez más la molécula 1_{12} (a), (b) pero ahora comparando con la molécula 1_2 (c), la cual no generó ningún gel, se puede observar que el balance de interacciones no se cumple, ya que en el inciso (d) se aprecia la zona polar asociada con el anillo aromático y la presencia de oxígenos, pero no existe una zona no polar, ya que al poseer cadenas tan cortas, la molécula 1_2 no es capaz de mantener un balance hidrofílico-hidrofóbico para interactuar tanto con las moléculas del solvente orgánico como con moléculas del mismo derivado 1_2 , lo cual podemos asociar con la falta de obtención de geles [109].

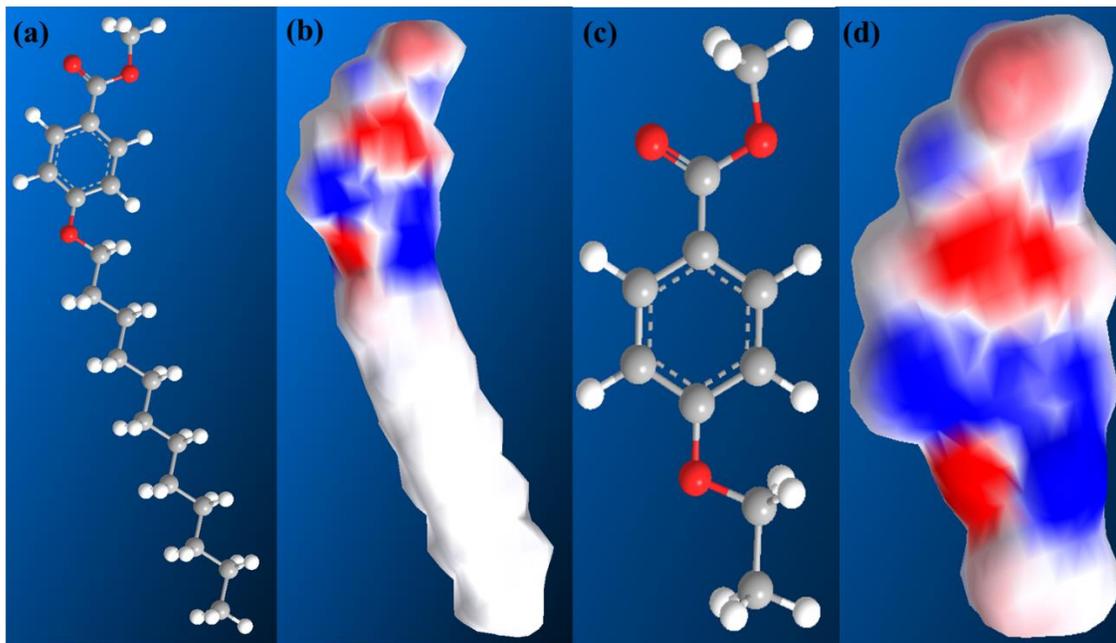


Figura 5.11 Derivado 1_{12} (a), distribución electrónica de 1_{12} (b), derivado 1_2 (c), distribución electrónica de 1_2 (d).

El balance hidrofílico-hidrofóbico está relacionado de manera directa con los solventes en los que se forman los geles. Las interacciones descritas hasta ahora están enfocadas en el comportamiento gelador-gelador, sin embargo, es importante considerar el comportamiento gelador-solvente, ya que también representa una parte importante del autoensamblaje. El gelador debe tener una afinidad con el solvente en el que se forma un gel, sin embargo, debe poseer cierto grado de insolubilidad, puesto que al estar en competencia las moléculas deben presentar mayor tendencia a formar un agregado que a mantenerse en solución. La solubilidad de un material en un medio dado, depende de diversos efectos químicos, estructurales y eléctricos (momento dipolar, constante dieléctrica), estas en conjunto afectan las interacciones entre el soluto y el solvente. Para que un soluto se disuelva en un líquido, es necesario que el segundo rompa parcialmente los enlaces de las moléculas del soluto y facilite de esta manera su solvatación; este proceso depende tanto de la constante dieléctrica (D) del solvente como de la polaridad de las moléculas del soluto y el momento dipolar del solvente. La constante dieléctrica y el momento dipolar son propiedades que se utilizan para caracterizar la polaridad del solvente. Una molécula se considera polar, cuando tiene un elevado momento dipolar y por consiguiente también tiene una elevada constante

dieléctrica. La polaridad de un disolvente, puede definirse como su capacidad para solvatar al soluto y estabilizar cargas en la mezcla [110]. La tabla 5.8 muestra estas propiedades físicas de los solventes estudiados en este trabajo. Se puede inferir que los valores altos de la constante dieléctrica tuvieron un papel importante en la gelificación, la cabeza polar de los organogeladores promovió la estabilización y parcial dilución de las moléculas en el solvente, por otro lado, la cadena alquílica no polar permite a los derivados interactuar entre ellos mismos propiciando la gelificación.

Tabla 5.8. Propiedades de los solventes que influyen en la gelificación.

Solvente	Constante dieléctrica	Momento dipolar (D)	Solvente	Constante dieléctrica	Momento dipolar (D)
Metanol	32.7	1.7	Pentano	1.8	0.1
Etanol	24.5	1.69	Hexano	2	0.13
Isopropanol	17.9	1.66	Heptano	1.9	0.13
Dimetilformamida	36.7	3.82	Ciclohexano	2.02	0.32
Dimetilsulfóxido	46.7	3.96	Tolueno	2.38	0.43
Acetonitrilo	37.5	3.92	Cloroformo	4.81	1.15
Tetrahidrofurano	7.58	1.75			
Acetona	20.7	2.88			
Acetato de etilo	6.02	1.88			

Justificando la tendencia de los derivados de formar geles en solventes polares (metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido y acetonitrilo. En contraste, tenemos al pentano, hexano y heptano, solventes con momento dipolar y constante dieléctrica bajos, en estos casos se propone que el efecto que se presenta es el inverso, las cadenas alquílicas no polares promueven la solubilización, mientras que la cabeza polar favorece la interacción intermolecular de los derivados generando el balance de interacciones gelador-gelador y solvente-gelador para obtener el resultado deseado. Este balance no se presenta en tetrahidrofurano, acetona, acetato de etilo, ciclohexano, tolueno y cloroformo, esto se puede atribuir a sus valores intermedios de las propiedades de solventes, los cuales

no promueven la competencia de las interacciones lo que resulta en la solvatación de las especies [111].

Este análisis se corrobora con los parámetros de solubilidad de Hansen. Estos representan el equilibrio, afinidad y grado de relación de las interacciones gelador-solvente, en otras palabras, la energía total de cohesión de los solventes. Se dividen en tres parámetros, interacciones dispersivas (δ_D) de tipo atómico y representan las fuerzas no polares del solvente. Interacciones polares (δ_P) de tipo molecular, describen los momentos dipolares del solvente en relación a otra molécula y las interacciones de puente de hidrógeno (δ_H) de tipo molecular, representan las aportaciones de atracciones entre donadores y aceptores de hidrógeno [112]. En la tabla 5.9 se presentan los valores de los parámetros de Hansen como conjuntos en función de los solventes en los cuales se obtuvo gelificación, esta relaciona las características del solvente antes descritas como parámetros en los cuales la gelificación se ve favorecida. Se observa una tendencia en solventes en los cuales dos de los tres parámetros de Hansen se encuentran en un rango alto o medio, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, acetonitrilo y dimetilformamida. De estos resultados resalta el dimetilsulfóxido solvente en el cual todas sus propiedades favorecen la formación del gel, esto corroborado con los resultados obtenidos puesto que este solvente logro formar geles de gran estabilidad con los 6 organogeladores obtenidos.

En el último caso se observan los solventes no polares, pentano, hexano y heptano, de los cuales únicamente una propiedad favorece la gelificación en este caso la formación de geles se puede asociar con el diseño de la molécula en cuando a la longitud de la cadena alquílica en la posición éter, se ha reportado en la literatura que el efecto de las fuerzas dispersivas como van der Waals y dispersión de London aumentan al incrementar la masa molecular, es decir, la longitud de la cadena alquílica, fomentando el balance solvofílico-solvofóbico que hace posible la formación de gel [113].

La habilidad de los organogeladores es descrita por la cantidad de solventes que lograron gelificar, la concentración de gelificación mínima y el tiempo de vida de los geles formados. Con respecto al CGC entre menor sea su valor más eficiente es el organogelador, en este trabajo se estudió un rango de concentraciones obteniendo geles de entre 5 y 10% en

peso, es decir la CGC que se encontró para estos derivados fue del 5% p/p, esta se mantuvo constante para todos los derivados.

Tabla 5.9. Parámetros de solubilidad de Hansen de los solventes.

Solventes	δ_D			δ_P			δ_H		
	9.6 - 14.5	14.6 - 16.5	16.6 - 18.4	0.0 - 6.1	6.2 - 10.4	10.5 -18.0	0.0 - 7.0	7.1 - 10.2	10.3 - 22.3
Metanol		X				X			X
Etanol		X			X				X
Isopropanol		X			X				X
Dimetilformamida		X				X			X
Dimetilsulfóxido			X			X			X
Acetonitrilo		X				X	X		
Tetrahidrofurano			X	X				X	
Acetona		X			X		X		
Acetato de etilo		X		X				X	
Pentano	X			X			X		
Hexano		X		X			X		
Heptano		X		X			X		
Ciclohexano			X	X			X		
Tolueno			X	X			X		
Cloroformo			X	X			X		

Este valor además de representar habilidad de gelificación también tiene una relación directa con la estabilidad del gel formado, en otras palabras, en la el tiempo de vida de los materiales y es en esta propiedad en la cual difieren los geles obtenidos, a pesar de todos gelificar a una misma concentración no presentaban el mismo tiempo de vida. Los geles formados en metanol, dimetilformamida y acetonitrilo se mantuvieron en estado gel durante 9 meses, los que presentaron mejor estabilidad fueron los formados en dimetilsulfóxido con una duración de un año. El resto de los solventes tuvieron una vida media de 2 meses. Relacionando con la concentración se observó que a mayores concentraciones mayor

estabilidad del gel, en otras palabras, los tiempos de vida reportados en este trabajo corresponden a las concentraciones de 10% p/p. Este comportamiento también tiene relación directa con la apariencia de los geles la cual se muestra en la figura 5.12, en el inciso (a) se observan geles de apariencia blanca y opaca, mientras que en el inciso (b) se observan geles de apariencia translúcida.

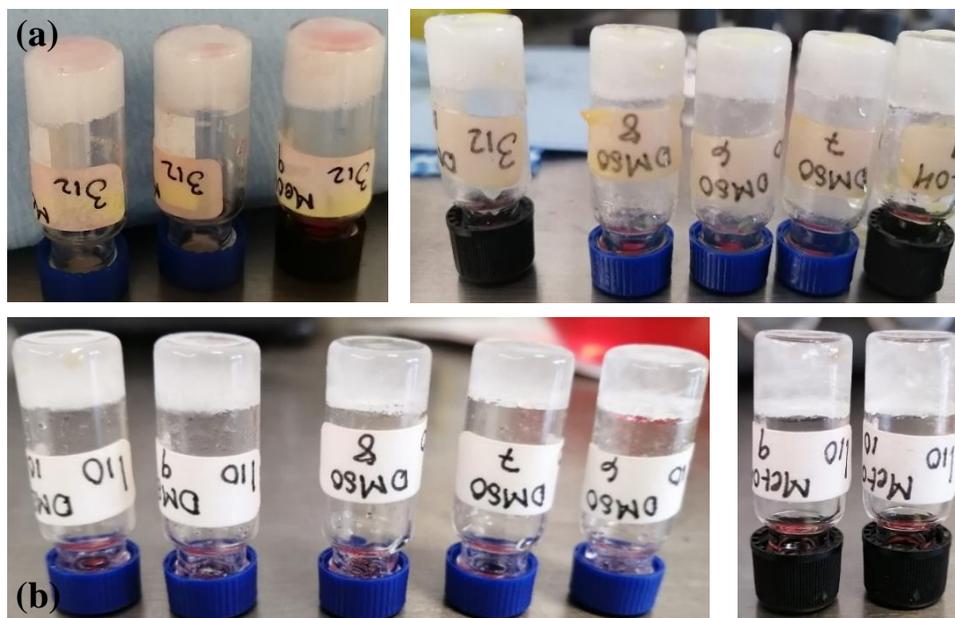


Figura 5.12 Geles de apariencia blanca opaca (a), geles de apariencia translúcida (b).

La apariencia de un gel se relaciona con los puntos de unión de la red autoensamblada, y a estos se atribuye la habilidad de difractar la luz en función de la cantidad y forma de los agregados cristalinos en la red. La apariencia translúcida se atribuye a un alto orden de los agregados, tendiendo a la cristalinidad, debido a la habilidad de transmitir los rayos de luz, es decir al dejar que los rayos pasen a través del material [114], este comportamiento se observó en la mayoría de las moléculas, 1₁₂, 1₁₀, 4₁₂, por otro lado, una apariencia opaca en las moléculas 3₁₂ y 3₁₀ sugiere un arreglo diferente en la estructura de los agregados formados.

5.4.2 Geles en combustibles.

Se utilizaron los mismos criterios para identificar los comportamientos observados en las pruebas de los geles con combustibles, pruebas de vial invertido monofásicas, es decir

sistemas de dos componentes, gelador-solvente y pruebas bifásicas, sistemas gelador-solvente-agua, se puede observar en las figuras 5.13 y 5.14 los geles obtenidos.

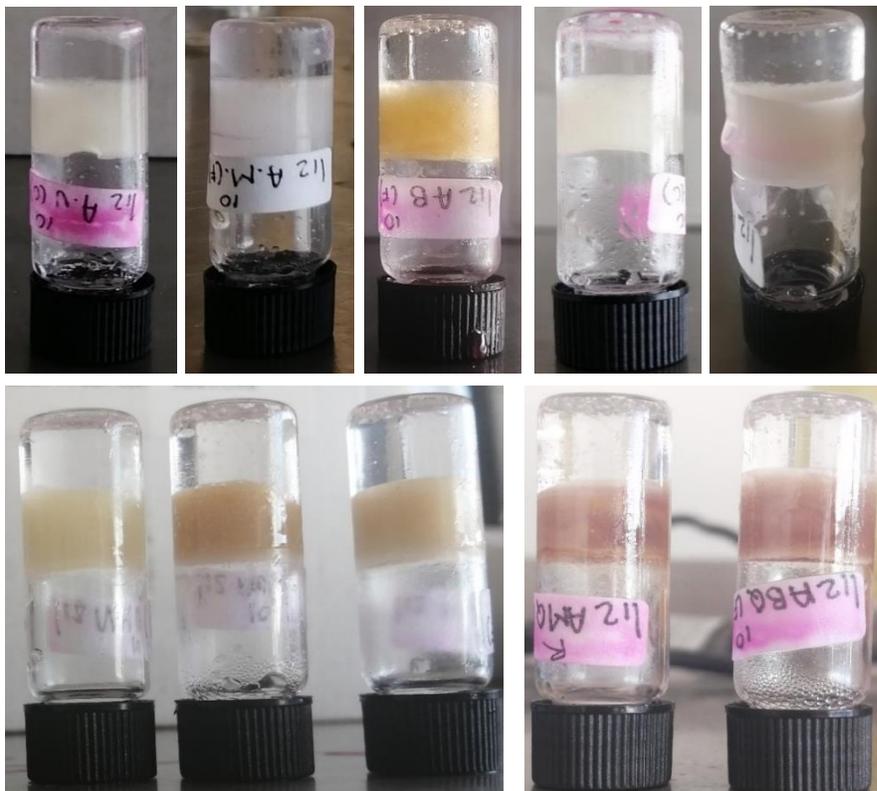


Figura 5.13 Pruebas de gelificación de gasolinas, aceites y mezclas en sistemas bifásicos.

Los combustibles utilizados como contaminantes fueron gasolina magna (87 octanos), gasolina premium (92 octanos) y diésel (índice de cetano 45), también se estudió el comportamiento en aceites obtenidos comercialmente, aceite mineral, vegetal, lubricante, para bombas de vacío y de silicón, se realizaron mezclas de los combustibles y de los aceites, además se estudió el comportamiento de los aceites después de ser usados (quemados). Se observó una tendencia de las moléculas a gelificar los combustibles dentro de las mezclas combustible-agua, en otras palabras, los derivados formaron geles selectivos, separando los combustibles del agua.

En la Tabla 5.10 se presentan los resultados obtenidos, se observa una tendencia similar a lo observado en las pruebas de gelificación de solventes orgánicos, la molécula 112 es la que mejores resultados presenta al gelificar la totalidad de contaminantes y mezclas.

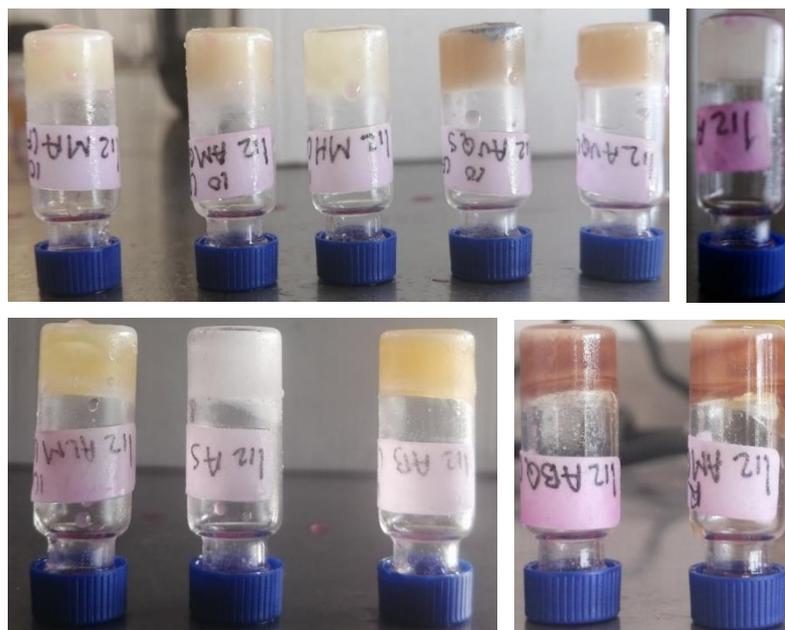


Figura 5.14 Pruebas de gelificación de gasolinas, aceites y mezclas en sistemas monofásicos.

Se infiere que el balance de interacciones no polares y polares tiene el mismo efecto sobre estos contaminantes como lo observado en pentano, hexano y heptano, puesto que todos estos aceites y gasolinas pueden ser considerados como solventes no polares, sin embargo, a diferencia de los solventes orgánicos, los geles obtenidos en aceites, oleogeles mostraron mayor estabilidad manteniéndose formados durante 6 meses. En cuanto a las mezclas de contaminantes, la formación de geles prueba que la habilidad de gelificación no disminuye al agregar más componentes al sistema, además de efectivamente separar una mezcla de contaminantes de uso doméstico de un cuerpo de agua. También se observó que los derivados fueron capaces de gelificar los aceites usados o quemados, lo que prueba que son eficientes para separar los contaminantes en descargas de aguas de uso doméstico, municipal e industrial, considerando que estos aceites son descargados después de ser usados; químicamente se dice que los aceites quemados están oxidados, esto debido a que la estructura principal de estos son cadenas alquílicas insaturadas, al ser derivados de ácidos grasos y parafinas, los cuales al estar expuestos a calor por largos periodos de tiempo rompen sus insaturaciones y se insertan en las cadenas átomos de oxígeno, cambiando los momentos dipolares de los aceites, este proceso incluso resulto beneficioso para el balance de

interacciones polares resultando en una mayor estabilidad de los aceites quemados en comparación con los no usados [115–117].

Tabla 5.10. Pruebas de gelificación en combustibles.

Solvente	1 ₁₀	1 ₁₂	3 ₈	3 ₁₀	3 ₁₂	4 ₁₂	Solvente	1 ₁₀	1 ₁₂	3 ₈	3 ₁₀	3 ₁₂	4 ₁₂
Diésel	S	G	S	S	S	S	A.V.Q.	S	G	S	S	S	S
Magna	G	G	S	S	G	S	A.L.Q.	S	G	S	S	S	S
Premium	G	G	S	S	G	S	A.B.Q.	S	G	S	S	S	S
Aceite mineral	S	G	S	S	S	S	M.G.	S	G	S	S	S	S
Aceite vegetal	S	G	S	S	S	S	M.A.	S	G	S	S	S	S
Aceite lubricante	S	G	S	S	S	S	M.G.A.	S	G	S	S	S	S
Aceite para bomba	S	G	S	S	S	S	M.A.Q.	S	G	S	S	S	S
Aceite de silicón	S	G	S	S	S	S	M.G.A.Q.	S	G	S	S	S	S
A.M.Q.	S	G	S	S	S	S							

A.M.Q.= Aceite mineral quemado, A.M.Q.= Aceite vegetal quemado, A.L.Q = Aceite lubricante quemado, A.B.Q. = Aceite para bomba quemado, M.G.= Mezcla de gasolinas, M.A. = Mezcla de aceites, M.G.A.= Mezcla de gasolinas y aceites, M.A.Q = Mezcla de aceites quemado, M.G.A.Q. = Mezcla de gasolina y aceite quemado.

5.4.3 Pruebas de gelificación de crudo.

5.4.3.1 Aplicación directa de gelador en crudo.

La dispersión de gelador sobre crudo, de 1₁₂ en polvo, se muestra en la Figura 5.15 (a) y de xerogel 1₁₂ en metanol en Figura 5.15 (b), en ambos casos los resultados fueron semejantes, la adicción de gelador 1₁₂ tuvo un efecto de aglomeración en el crudo. Cuando se aplicó en forma de polvo, se pudo apreciar con mayor facilidad las aglomeraciones de crudo solidificado, resaltando que la formación de estas se da en los puntos en los que el

gelador había estado en contacto directo con el crudo, Figura 5.15 (c) y permite la separación de crudo en el medio acuoso usando una espátula. El comportamiento antes descrito se observó después de 24 horas. El crudo aglomerado cuenta con gran estabilidad, manteniéndose en estado sólido por más de dos meses [118].

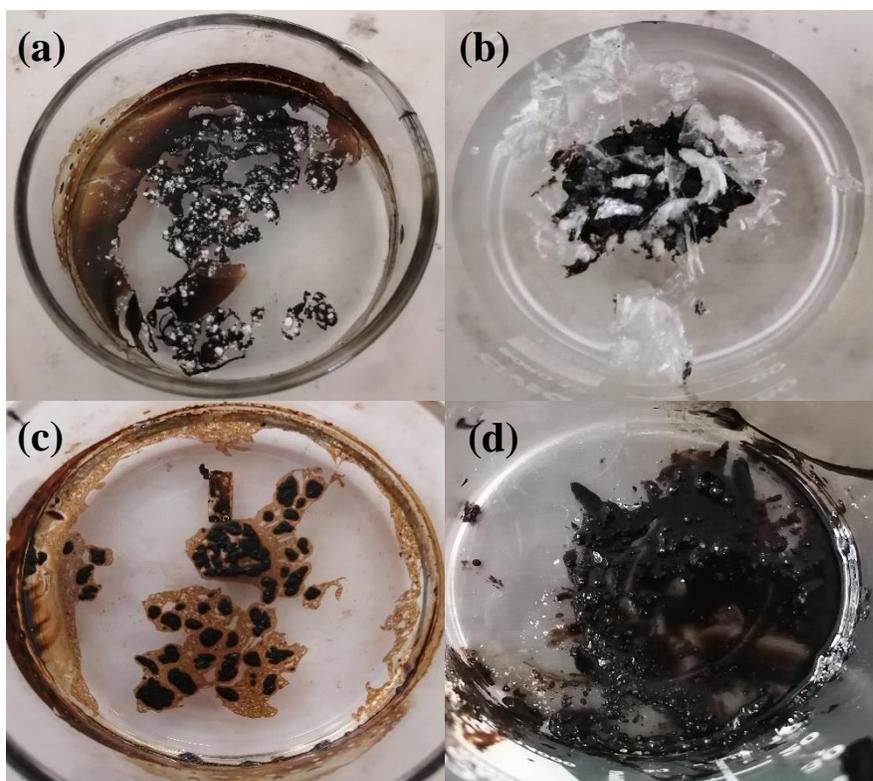


Figura 5.15 (a) Aplicación de polvo 1_{12} , (b) Aplicación de xerogel 1_{12} , (c) Solidificación de crudo con polvo 1_{12} , (d) Mezcla crudo-xerogel 1_{12} .

Aunque, utilizar el xerogel de 1_{12} aumenta el área de contacto con el crudo, esto debido a que, este presenta estructura de láminas rectangulares, aparenta ser menos efectivo en la solidificación del crudo, en comparación con el polvo de 1_{12} . Si bien, logra solidificar el crudo en el mismo periodo de tiempo que la aplicación anterior, la cantidad de crudo solidificado es menor en comparación [119], además los aglomerados tienen menor estabilidad, ya que, después de 72 horas se observó que el crudo perdía el estado sólido, presentando flujo una vez más, Figura 5.15 (d), esto debido a que el xerogel pierde su estructura laminar al mezclarse con el crudo. El efecto de solidificación que tiene el gelador 1_{12} en el crudo se muestra a continuación. En la Figura 5.16 (a), se puede observar que el

crudo antes de la prueba posee flujo, es decir, se puede observar en su estado natural, como un líquido viscoso, mientras que en 5.16 (b), se observa como una masa sólida, que no fluye y se mantiene unida gracias a la adición de la molécula 1_{12} .

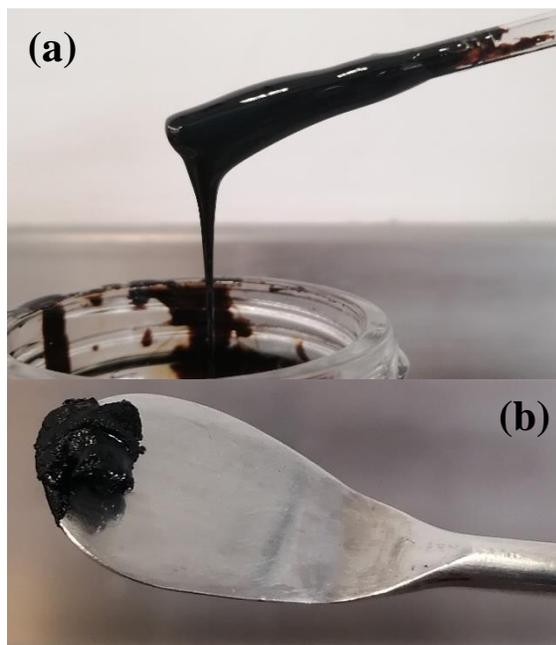


Figura 5.16 (a) Muestra de crudo, (b) Muestra de crudo solidificado con gelador 1_{12} .

Se realizó una prueba de un sistema crudo - agua destilada al cual se le agregó arena de playa, bajo las mismas condiciones que las pruebas anteriores, Figura 5.17. Al observar el comportamiento de la arena, la cual no muestra ningún efecto significativo en el crudo, se puede corroborar que la aglomeración y solidificación, no es un proceso característico del crudo, cuando este entra en contacto con algún material sólido (en polvo).

La aplicación de 1_{12} en polvo presentó el mayor porcentaje de sorción, de 43% y la aplicación del xerogel de 1_{12} mostró un 18% de sorción de crudo, Tabla 5.11. Como se puede apreciar, existe una interacción entre la molécula geladora 1_{12} y el crudo, generando un efecto de aglomeración y solidificación de este último. La eficiencia de este comportamiento depende del contacto directo entre el gelador-crudo.

Aunque, el área de contacto se incrementa con la aplicación del xerogel, se observa que su eficiencia disminuye, esto se puede atribuir a que existen menos interacciones gelador - crudo, debido a que la estructura laminar rectangular del xerogel, ya está formada a través

de interacciones, pero en este caso gelador - gelador. Con base en estas observaciones se sugiere el uso de un método de aplicación diferente para aumentar el porcentaje de sorción y por consiguiente de remoción de crudo.

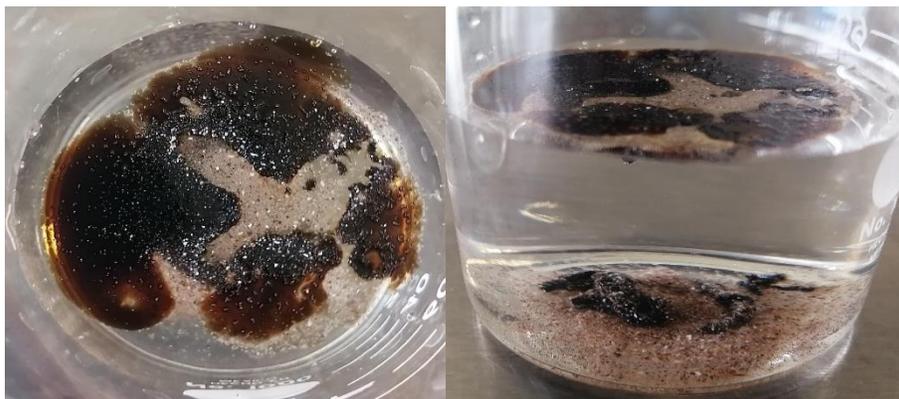


Figura 5.17 Sistema de crudo-agua con arena de playa.

Tabla 5.11 Porcentaje de recuperación de crudo con gelador 1₁₂.

Tipo de aplicación	Muestra de crudo (mg)	Crudo sorbido (mg)	Crudo sorbido (%)
Polvo 1 ₁₂	130	57	43 ± 0.38
Xerogel 1 ₁₂	133	24	18 ± 1.2
Arena de playa	140	0	0

5.4.3.2 Impregnación de papel filtro con gelador.

Se realizaron pruebas de impregnación en metanol, etanol y diclorometano, solventes que presentan alta volatilidad y en los cuales los derivados se disuelven con facilidad. La impregnación tomó aproximadamente 2 horas en diclorometano y 7 horas en metanol y etanol, a temperatura ambiente. Para obtener resultados óptimos, las pruebas se realizaron cuidando que el papel filtro quedara inmerso en su totalidad en la solución gelador - solvente como se observa en la Figura 5.18 (a). Otra consideración importante fue el llevar a cabo la inmersión en un contenedor que tenga la misma forma y tamaño del área de papel filtro utilizado, esto, para asegurarse que el gelador se deposite sobre el papel en su totalidad, evitando que lo haga sobre el fondo del recipiente, Figura 5.18 (b).

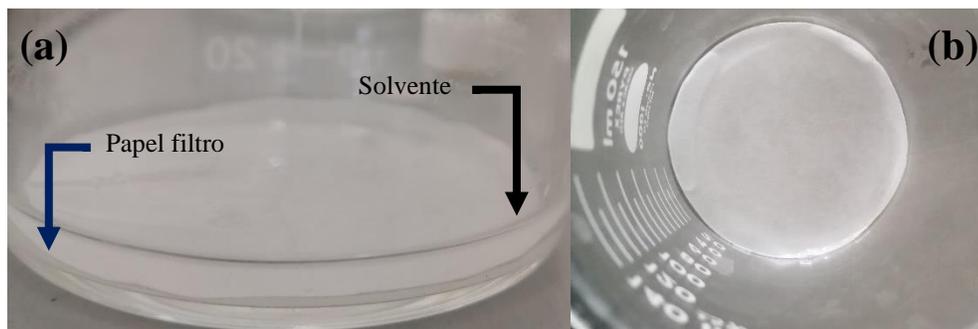


Figura 5.18 (a) Inmersión de papel filtro en solvente, (b) Papel filtro cubriendo por completo el fondo del contenedor.

Una vez concluido el tiempo de impregnación, se retiraron los PIG del vaso de precipitados con un par de pinzas y se observó que se había formado una película sobre la superficie del PF, cuando se empleó etanol y metanol, como se observa en la Figura 5.19 (a). Sin embargo, cuando se empleó diclorometano, no se apreciaron cambios en la superficie del papel filtro, Figura 5.19 (b).

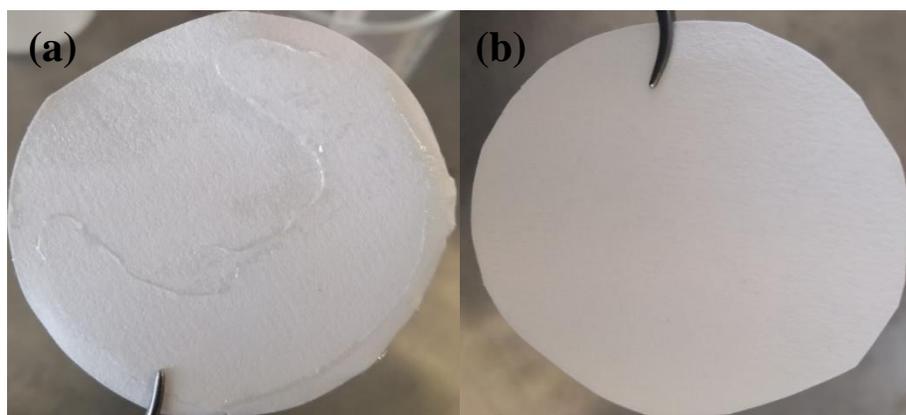


Figura 5.19 (a) PIG formado metanol, (b) PIG formado en diclorometano.

Cuando se utilizó diclorometano para realizar la impregnación, se obtuvo el mayor porcentaje de impregnación de I_{12} en el PF, siendo este de 86.4%, mientras que, para metanol y etanol, la impregnación fue de 31.4% y 34.7%, respectivamente, como se aprecia en la Tabla 5.12. Se observó que la película de I_{12} que se forma cuando se usa metanol y etanol, es muy frágil y se desprende con facilidad de la superficie del PF. Afectando directamente el porcentaje de impregnación del gelador en el soporte (PF) [52].

Tabla 5.12 Porcentaje de impregnación de gelador 1₁₂ en PIG.

Solvente	PF (mg)	1 ₁₂ (mg)	PIG (mg)	1 ₁₂ impregnado (%)	1 ₁₂ no impregnado (%)
Metanol	217.8	20.1	87.0	31.4 ± 6.3	68.6 ± 6.3
Etanol	216.3	23.4	78.2	34.7 ± 4.5	65.3 ± 4.5
Diclorometano	217.5	25.4	106.7	86.4 ± 1.4	13.6 ± 1.4

PF = Papel filtro, PIG = Papel impregnado con gelador.

Tomando en consideración los porcentajes de impregnación y el efecto que tiene el solvente sobre el gelador, se seleccionó el diclorometano como la mejor opción para realizar la impregnación de PF, para las subsecuentes pruebas de remoción de crudo. Posteriormente, se realizaron pruebas de ángulo de contacto, con el objetivo de corroborar la impregnación de gelador en el PF. En la Figura 5.20(a) se muestra la prueba de ángulo de contacto con papel filtro (PF), se pudo observar que la gota de agua, al entrar en contacto con el PF se difundía de manera instantánea sobre la superficie, siendo evidente el carácter hidrofílico del PF (celulosa), con un ángulo de contacto de 25.4°. Por el contrario, cuando la gota de agua entra en contacto con PIG formado en diclorometano, se mantiene en la superficie del papel, durante e incluso después de la duración del experimento, como se observa en la Figura 5.20 (b), con un ángulo de contacto de 89.6°.

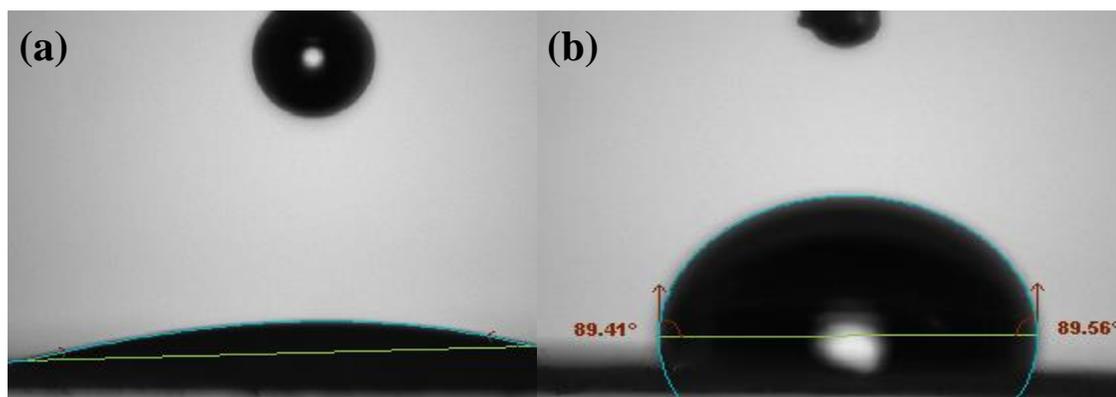


Figura 5.20 (a) Prueba agua-PF, (b) Prueba agua-PIG.

En la Figura 5.21 se puede observar el comportamiento de difusión de la gota de agua sobre la superficie del papel filtro (a) y del papel impregnado con gelador (b) y se puede

apreciar que a medida que pasa el tiempo de la prueba el ángulo de contacto de la gota de agua disminuye, debido a la difusión de la misma sobre el papel filtro, mientras que la gota posicionada sobre la superficie del PIG presenta una estabilidad mayor, con difusión mínima. Confirmando los resultados obtenidos a través de la gravimetría, con el aumento del peso de la muestra de papel, posterior al procedimiento produce la impregnación de gelador en el papel filtro y esta le confiere hidrofobicidad al mismo [52].

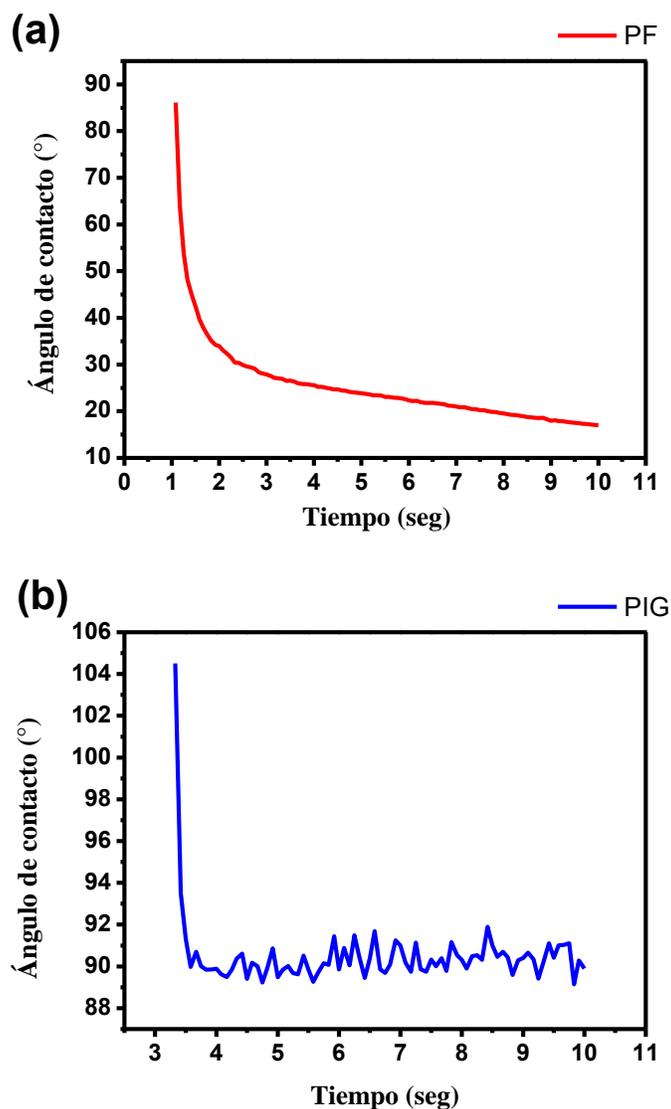


Figura 5.21 (a) Prueba ángulo de contacto agua-PF, (b) Prueba ángulo de contacto agua-PIG.

5.4.3.3 Remoción de petróleo con papel filtro impregnado con gelador.

Tomando en consideración el carácter hidrofílico del PF y la alta humedad relativa de la zona conurbada, se estudió la absorción-eliminación de humedad del PF. Los resultados se presentan en la Tabla 5.13, como era de esperarse, el PF se humedece al estar expuesto al medio ambiente, presentando una absorción de humedad del 2.3%, sin embargo, al colocarlo dentro de un desecador durante 30 minutos, se elimina el 2.24% la humedad absorbida por el PF.

Tabla 5.13 Estudio de absorción-eliminación de humedad relativa.

PF (mg)	PF/H (mg)	Humedad relativa absorbida (%)	PF/S (mg)	Humedad relativa eliminada (%)
214.90	219.97	2.30 ± 0.09	215.03	2.24 ± 0.12

PF = Papel filtro, PF/H = Papel filtro húmedo, PF/S = Papel filtro secado.

Del mismo modo, se estudió el comportamiento de absorción y eliminación de agua, considerando que el sistema de muestra es crudo - agua, este análisis se empleó para determinar si era necesario o no, aplicar calentamiento a las muestras, con el objetivo de eliminar agua que pueda ser absorbida por el PF. Con base en los resultados de la Tabla 5.14 podemos observar que se absorbe el 72.6% de agua y que del mismo modo que en el estudio anterior se elimina fácilmente al colocar en un desecador, en este caso durante 4 horas, observando una eliminación del 72.5% de agua, con lo que se pudo concluir que no es necesario un proceso de calentamiento para eliminar la posible absorción de agua durante las pruebas con crudo. Siendo esto un resultado positivo, considerando que, un proceso de calentamiento podría variar la cantidad de crudo en el PF, por la posible evaporación de ligeros a temperaturas mayores de 70 °C, afectando el rendimiento de remoción de crudo.

Tabla 5.14 Estudio de absorción-eliminación de agua.

PF (mg)	PF/A (mg)	Agua absorbida (%)	PF/S (mg)	Agua eliminada (%)
218.6	818.67	72.60 ± 5.18	218.43	72.57 ± 5.17

PF = Papel filtro, PF/A = Papel filtro con agua, PF/S = Papel filtro secado.

Los comportamientos antes descritos fueron considerados durante la realización de las pruebas con crudo, es importante mencionar que fue posible determinar que la variación del volumen de agua no tiene efecto sobre el rendimiento de sorción de crudo con PIG, como se observó en las pruebas del ángulo de contacto el derivado presenta afinidad mínima con el agua. Para las pruebas se emplearon 50 mL de agua y 0.1 mL de crudo, la muestra de contaminante se colocó en el centro del recipiente, aplicando agitación baja para dispersar el crudo sobre la superficie del agua como se observa en la Figura 5.22.

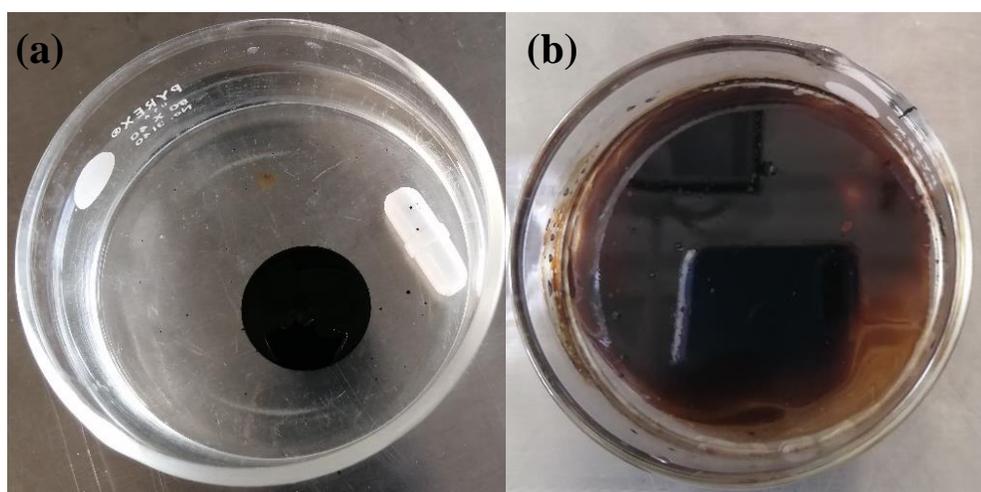


Figura 5.22 (a) Muestra de crudo no dispersada, (b) Muestra de crudo dispersada.

Se estudió el efecto de remoción de crudo con PF sin gelador, adicionalmente, se realizaron pruebas con PF que había sido inmerso en diclorometano, para determinar si el proceso de impregnación afecta la remoción de crudo, los resultados se muestran en la Tabla 5.15. Se puede observar que en ambos casos, papel filtro con tratamiento (C/T) y sin tratamiento (S/T) de inmersión, se obtuvieron resultados semejantes, siendo este de un 12% de remoción de crudo y con capacidad de retención baja de 0.07 mg/mg, es decir, que la relación de crudo sorbido por masa de soporte (PF) es baja, concluyendo que la aplicación de PF por sí sólo, es decir sin ninguna modificación, no es un método eficiente para la sorción y remoción de crudo; por otro lado, la inmersión de PF en diclorometano no tiene un efecto directo sobre la remoción de crudo [52, 82].

Se puede observar que el papel filtro va al fondo del contenedor, disminuyendo así el contacto ente el crudo y el PF, esto debido a su naturaleza hidrofílica, como se observa en la

Figura 5.23 (a) y (b). Por lo tanto, la interacción entre el PF sin gelador y el crudo es mínima y en consecuencia la cantidad de crudo removido del agua es mínima también, quedando la mayoría en la superficie del agua, Figura 5.23 (c) y (d).

Tabla 5.15 Remoción de crudo con PF sin impregnación.

Muestra	PF (mg)	Crudo sorbido (mg)	Crudo sorbido (%)	Crudo remanente (%)	Capacidad de sorción (mg/mg)
S/T	217.0	13.57	11.60 ± 2.1	88.5 ± 2.1	0.06 ± 0.02
C/T	222.3	14.44	12.40 ± 1.6	87.45 ± 1.6	0.07 ± 0.02

S/T = sin tratamiento, C/T = con tratamiento, PF = papel filtro.

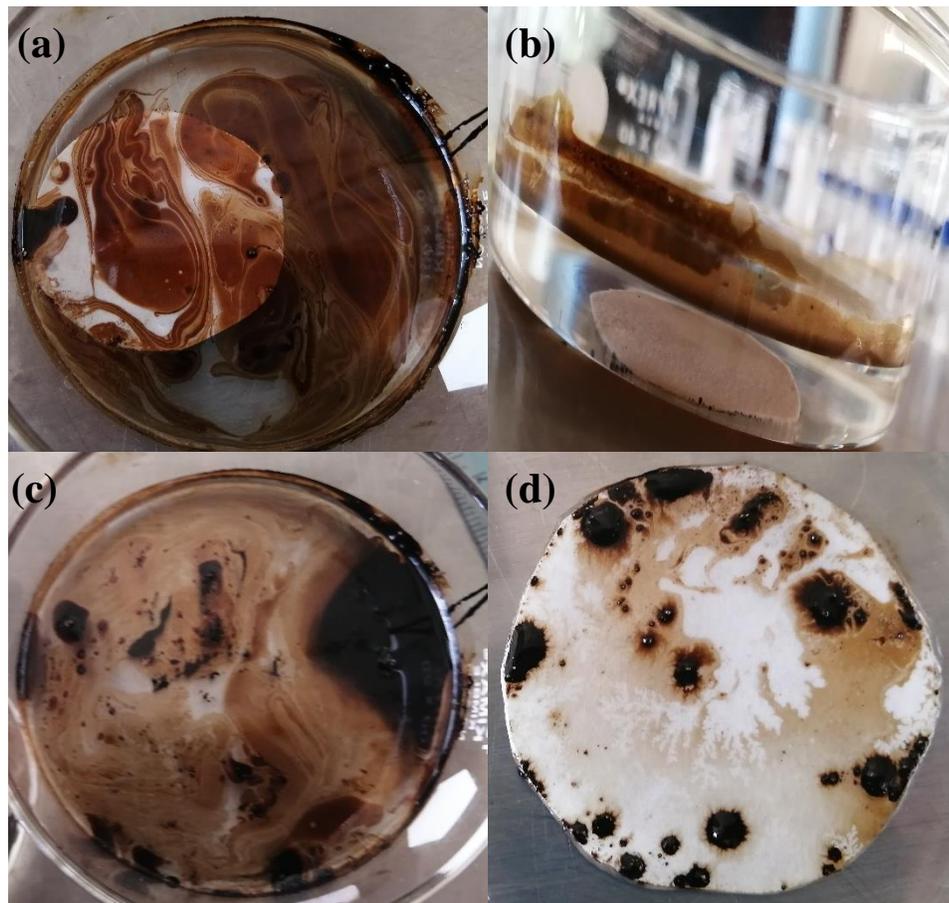


Figura 5.23 (a) PF en sistema crudo-agua, (b) PF en el fondo del recipiente, (c) Sistema crudo-agua después de retirar el PF, (d) PF con crudo sorbido.

Del mismo modo que durante las pruebas de aplicación de polvo, se observó la presencia de una interacción entre el crudo y el gelador, además del claro efecto que tiene el aumento de área de contacto entre gelador y crudo, es decir, se observó que al retirar el PIG del sistema crudo-agua, el PIG separa casi por completo el crudo del agua, el crudo se mantiene sorbido sobre el PIG y en el contenedor se aprecia el agua con trazas de la mancha dispersa de crudo, como se puede muestra en la Figura 5.24 (c) y (d). Además, a diferencia del PF, se observa que el PIG se mantiene sobre la superficie del sistema crudo-agua, reafirmando la hidrofobicidad que relacionada con la presencia del gelador en el PF, Figura 5.24 (a) y (b).

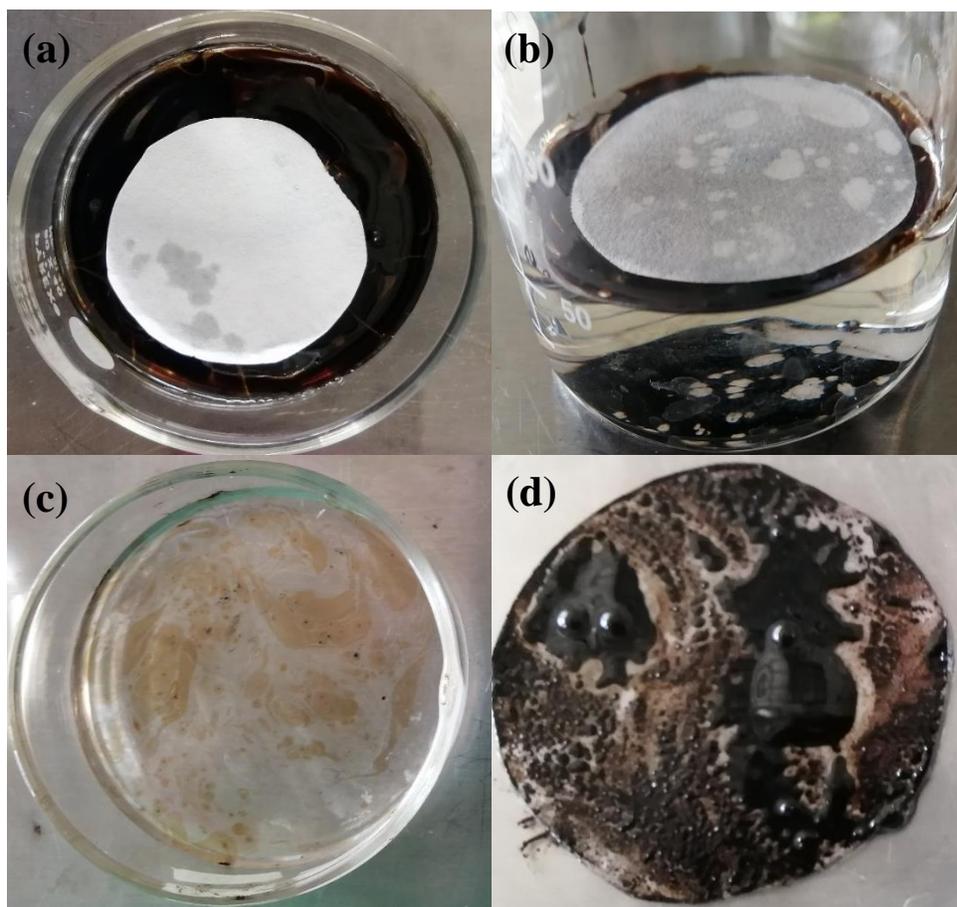


Figura 5.24 (a) PIG en sistema crudo-agua, (b) PIG en la superficie del sistema, (c) Sistema crudo-agua después de retirar el PIG, (d) PIG con crudo sorbido.

Las pruebas iniciales de remoción de crudo con PIG se realizaron con 60 mg de gelador 1_{12} , obteniendo un 92% de remoción de crudo. Se estudió el efecto de la

concentración en la remoción de 0.1 mL de crudo, para determinar la cantidad de gelador mínima que mantuviera el alto porcentaje de remoción encontrado a 60 mg. Para esto, se realizaron pruebas de 50 a 10 mg, con una diferencia de 10 mg entre cada una, los resultados no mostraron una diferencia representativa en el porcentaje de remoción de crudo en este intervalo, manteniéndose entre el 91 y 92% de remoción. Con base en estos resultados se continuaron las pruebas, ahora con un intervalo de 9 a 1 mg de gelador I_{12} , con una diferencia de 1 mg entre cada prueba, observando que de 9 a 5 mg de gelador se mantiene la tendencia de remoción del 90%, por otro lado a partir de 4 mg se observa un decremento en el porcentaje de remoción siendo este el 82% de crudo, para 3 mg de 73%, para 2 mg de 63% y para 1 mg de 54%, como se muestra en la Tabla 5.16.

Tabla 5.16 Remoción de crudo con PIG de diferente concentración de I_{12} .

I_{12} (mg)	Crudo sorbido (mg)	Crudo sorbido (%)	Crudo remanente (%)	Capacidad de sorción (mg/mg)
60	116.2	92.1 ± 1	7.90 ± 1	1.09 ± 0.61
50	121.1	91.9 ± 2	8.1 ± 2	1.61 ± 0.39
40	115.2	91.7 ± 1	8.3 ± 1	2.13 ± 0.30
30	113.1	91.3 ± 1	8.7 ± 1	3.06 ± 0.45
20	113.2	90.9 ± 2	9.1 ± 2	5.07 ± 0.10
10	115.6	90.8 ± 1	9.2 ± 1	11.31 ± 0.12
9	127.2	91.1 ± 1	8.9 ± 1	15.15 ± 1.5
8	124.4	90.8 ± 1	9.2 ± 1	16.54 ± 1.3
7	123	90.6 ± 1	9.4 ± 1	20.22 ± 1
6	126.5	91.1 ± 1	8.9 ± 1	24.12 ± 1
5	131.7	90.9 ± 1	9.1 ± 1	28.63 ± 3.6
4	126	82.5 ± 2	17.5 ± 2	31.76 ± 1
3	116	73.9 ± 2	26.1 ± 2	34.8 ± 2.6
2	93.1	62.1 ± 2	37.9 ± 2	40.81 ± 2.9
1	89.8	54.6 ± 1	45.4 ± 1	72.86 ± 4.8

Por lo tanto, se determinó que la concentración óptima de gelador para obtener el mayor porcentaje de remoción de crudo es de 5 mg. En la Tabla 5.17 se presenta el porcentaje de impregnación de gelador, de los PIG usados en las pruebas de remoción de crudo. En la Figura 5.25 se puede apreciar el comportamiento de los diferentes métodos de aplicación y la respuesta que presentan en porcentaje de remoción de crudo, el papel filtro con tratamiento (C/T) y sin tratamiento (S/T), presenta el menor porcentaje de remoción, 12%.

Tabla 5.17 Impregnación de I_{12} en PIG a diferente concentración.

I_{12} (mg)	PF (mg)	PIG (mg)	Gelador impregnado (%)	Gelador no impregnado (%)
60	217.8	276.8	96.5 ± 3.3	3.5 ± 3.3
50	218.3	267.3	95.2 ± 5.9	4.8 ± 5.9
40	216.1	254.9	96.2 ± 3.9	3.8 ± 3.9
30	217.1	246.8	93.7 ± 2.4	6.3 ± 2.4
20	214.4	233.4	90.7 ± 3.9	9.3 ± 3.9
10	215.1	224.5	90.9 ± 2.9	9.1 ± 2.9
9	226.7	235.3	94.8 ± 1	5.2 ± 1
8	224.9	232.5	95 ± 1	5 ± 1
7	209.5	216.1	94.2 ± 1	5.8 ± 1
6	211.9	217.6	95 ± 2	5 ± 1
5	217.9	222.6	94.6 ± 2	5.4 ± 2
4	220.2	223.9	93.3 ± 1	6.7 ± 1
3	220.1	222.9	92.8 ± 3.3	7.2 ± 3.3
2	219.2	221.0	91.1 ± 1	8.9 ± 1
1	214.4	215.1	91.8 ± 1	8.2 ± 1

Le siguen la aplicación directa de xerogel (XP) y de polvo (PG), con 18 y 43% respectivamente, observando la existencia de una interacción gelador - crudo, la cual funciona como un agente atrayente y solidificante. Finalmente, se observa el aumento del porcentaje de remoción con el aumento de concentración de gelador en los PIG, de 1 a 4 mg,

sin embargo, a partir de 5 hasta 60 mg, se aprecia una meseta en el valor del porcentaje de remoción, 91 - 92%, por lo que se concluye que la concentración mínima de gelador es del 5%, para obtener el mayor rendimiento de remoción de crudo.

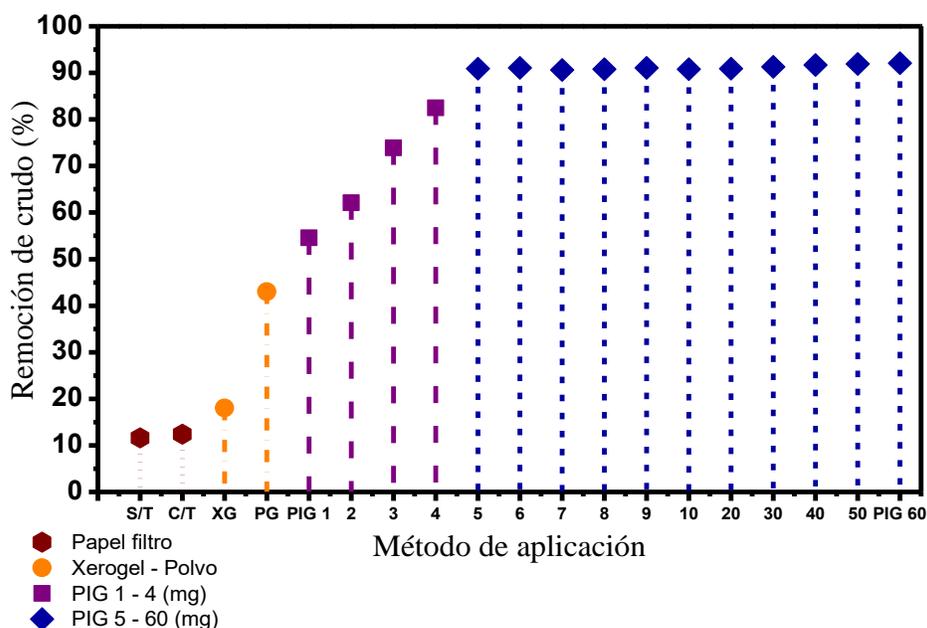


Figura 5.25 Comparativa del porcentaje de remoción de crudo.

El análisis previamente descrito se realizó en sistemas de agua destilada (AD) y crudo Altamira, con el objetivo de estudiar la repetibilidad de estos resultados y considerando variables externas, se repitieron los experimentos en sistemas de agua de mar (AM) y crudo considerando la concentración de gelificador que mejor funcionó 5 mg (G5). También se analizó la capacidad de separación del papel impregnado variando la concentración de crudo 100 (C0.1), 300 (C0.3) y 500 (C0.5) mg. La tabla 5.18 muestra los resultados de estas pruebas, no se aprecia una diferencia significativa de la remoción de crudo entre los sistemas de agua destilada y los de agua de mar, particularmente la salinidad del agua de mar parece no afectar al proceso de separación, de modo que se sugiere que el tipo de agua utilizado no es una variable que afecte a la interacción entre la molécula y el crudo. Por otro lado, esta variación no significativa se mantuvo a través de todas las pruebas, es decir al aumentar la concentración de crudo se observa que la cantidad de contaminante removida no se ve afectada por el tipo de agua usada en el sistema.

Tabla 5.18 Pruebas de remoción en sistemas agua destilada (AD) y agua de mar (AM) con crudo Altamira.

Crudo Altamira	Crudo sorbido (mg)	Crudo sorbido (%)	Crudo remanente (%)	Capacidad de sorci3n (mg/mg)
G5 C0.1 AD	131.7	90.9 ± 1	9.1 ± 1	28.63 ± 3.6
G5 C0.3 AD	292.0	88.1 ± 1	11.9 ± 1	60.96 ± 1.2
G5 C0.5 AD	429.7	81.2 ± 2	18.8 ± 2	78.66 ± 2.9
G5 C0.1 AM	136.5	89.6 ± 1	10.4 ± 1	25.30 ± 3.3
G5 C0.3 AM	316.6	87.2 ± 1	12.8 ± 1	58.55 ± 1.1
G5 C0.5 AM	452.4	80.5 ± 2	19.5 ± 2	80.78 ± 4.0

Al comparar la cantidad de contaminante empleado en cada sistema se observa que la remoci3n se mantiene proporcional a la cantidad de contaminante, removiendo 90 % cuando se colocaron 100 mg, 88 % con 300 mg y 81 % con 500 mg, si bien se observa una disminuci3n esta no es lo suficientemente grande para considerar perdidas en la capacidad de interacci3n, confirmando que los sistemas de papel filtro impregnados al aumentar el 1rea de contacto con el contaminante funcionan de manera eficiente para separarlo del agua. Finalmente, se reporta la capacidad de sorci3n, la cual representa la cantidad de contaminante removido, en miligramos, por cantidad de derivado 1_{12} empleado para la prueba, en la tabla se observa que este valor aumenta al aumentar la cantidad de contaminante, este efecto es indicativo de la eficiencia del derivado, es decir a la misma proporci3n de mol3cula 1_{12} , 5 mg, la cantidad de crudo que se remueve es mayor, si bien los porcentajes reportados son similares, es decir la prueba en agua destilada con 100 mg de crudo se remueve el 90.9 % y en la prueba con 300 mg se remueve el 88.1 % la cantidad de contaminante es mayor en el segundo estudio, esto se ve reflejado en la capacidad de sorci3n, siendo estas de 28.63 y 60.96 mg/mg respectivamente.

Tabla 5.19 Pruebas de remoción en sistemas agua destilada (AD) y agua de mar (AM) con crudo Ébano.

Crudo Ébano	Crudo sorbido (mg)	Crudo sorbido (%)	Crudo remanente (%)	Capacidad de sorción (mg/mg)
G5 C0.1 AD	135.2	89.5 ± 1	10.5 ± 1	22.83 ± 2.2
G5 C0.3 AD	320.7	87.5 ± 2	12.5 ± 2	54.81 ± 3.9
G5 C0.5 AD	453.4	78.9 ± 1	21.1 ± 1	76.79 ± 2.4
G5 C0.1 AM	138.2	88.0 ± 1	12.0 ± 1	25.48 ± 1.3
G5 C0.3 AM	308.0	86.2 ± 4	13.8 ± 4	43.55 ± 4.4
G5 C0.5 AM	415.6	77.1 ± 1	22.9 ± 1	74.09 ± 2.2

Tabla 5.20 Pruebas de remoción en sistemas agua destilada (AD) y agua de mar (AM) con crudo Aguacate.

Crudo Aguacate	Crudo sorbido (mg)	Crudo sorbido (%)	Crudo remanente (%)	Capacidad de sorción (mg/mg)
G5 C0.1 AD	104.9	85.6 ± 1	14.4 ± 1	29.35 ± 1.8
G5 C0.3 AD	325.6	82.8 ± 3	17.2 ± 3	44.92 ± 2.8
G5 C0.5 AD	516.0	80.7 ± 4	19.3 ± 4	77.82 ± 3.8
G5 C0.1 AM	100.1	85.1 ± 1	14.9 ± 1	28.60 ± 1.4
G5 C0.3 AM	313.2	83.1 ± 4	16.9 ± 4	49.48 ± 3.5
G5 C0.5 AM	488.9	78.1 ± 3	21.9 ± 3	75.07 ± 1.3

Posteriormente, se realizaron estudios bajo las mismas condiciones con dos tipos de crudo diferentes, Ébano y Aguacate, los resultados son mostrados en las tablas 5.19 y 5.20, respectivamente, en estos se observa un comportamiento similar a lo antes descrito con las muestras de crudo Altamira, el tipo de agua usado, agua destilada y agua de mar no interfiere con la interacción derivado-contaminante, es decir el proceso de remoción de crudo con organogelador, al aumentar la cantidad de contaminante el porcentaje de remoción no disminuye, tampoco se observan diferencias significativas en relación al tipo de crudo empleado, manteniendo un porcentaje de entre 77 y 90% de remoción en los tres crudos

pesados. El derivado 1₁₂ mostró ser eficiente para separar crudo pesado de un sistema de agua.

5.5 Diagramas de fases.

Los diagramas de fases proporcionan información de la estabilidad térmica de los geles moleculares, se presentan los resultados en función de los tipos de solventes en la figura 5.26 se muestran los diagramas correspondientes a los geles formados en solventes no polares, derivado 1₁₂ en pentano, hexano, heptano y del derivado 1₁₀ en heptano, como se puede concluir que la termóestabilidad es dependiente del solvente en el cual se formó el gel 5% tiene un punto de fusión de 26 °C (transición de fase, de gel a solución), al aumentar la concentración se aprecia un aumento directo en el punto de fusión, para 6% corresponde a 28 °C, a 7% es 30 °C, a 8% es 32 °C a 9% es 34% y finalmente a 10% se obtiene el valor más alto del punto de fusión siendo este de 36 °C.

En otras palabras, se necesitó una cantidad mayor de calor (energía) para desestabilizar el sistema gel, mediante la ruptura de los enlaces intermoleculares. En conclusión, a mayor concentración mayor estabilidad térmica. El efecto del solvente pareciera estar relacionado con el punto de ebullición del mismo, presentando el mismo comportamiento al aumentar el punto de ebullición del solvente donde se formó el gel se aumenta el punto de fusión del gel obtenido.

En la figura 5.27 se presentan las correlaciones obtenidas a través de la gráfica de van't Hoff. Para obtener estos gráficos se realizó una conversión de los valores de la temperatura de fusión, obtenidos en grados Celsius a unidades absolutas Kelvin, posteriormente se calcularon los valores del inverso de la temperatura y del logaritmo de concentración, finalmente se realizaron regresiones lineales para cada conjunto de datos, obteniendo las ecuaciones de las rectas ($y = mx + b$), las cuales se correlacionaron con la ecuación de van't Hoff para determinar los valores de entalpía y entropía de los geles.

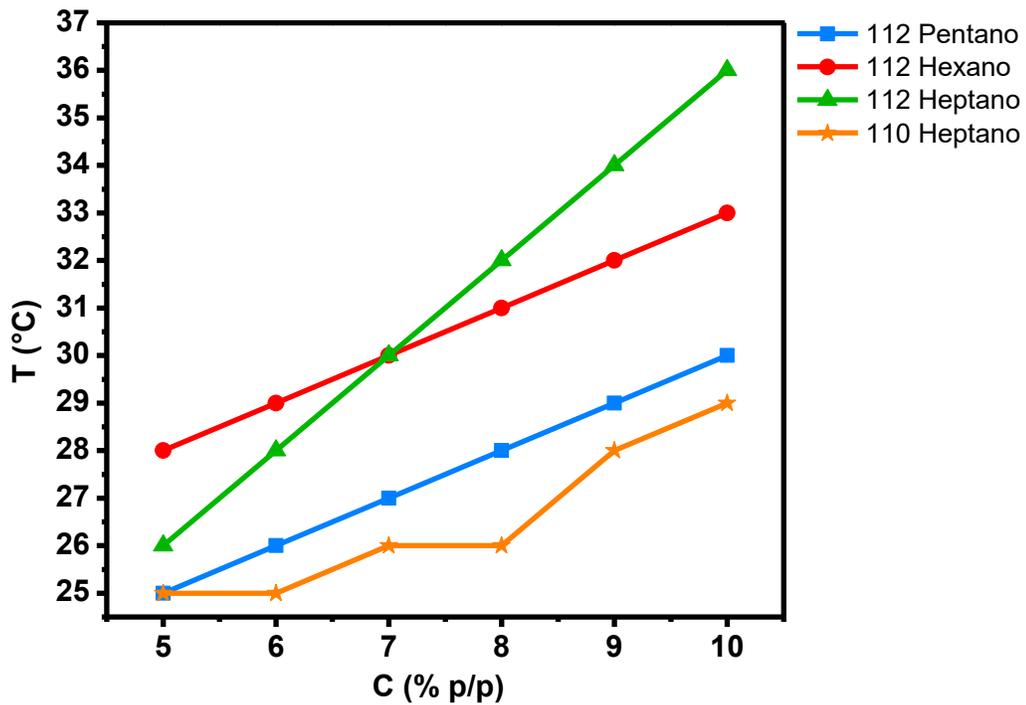


Figura 5.26 Diagramas de fases T vs. C de geles formados en solventes no polares.

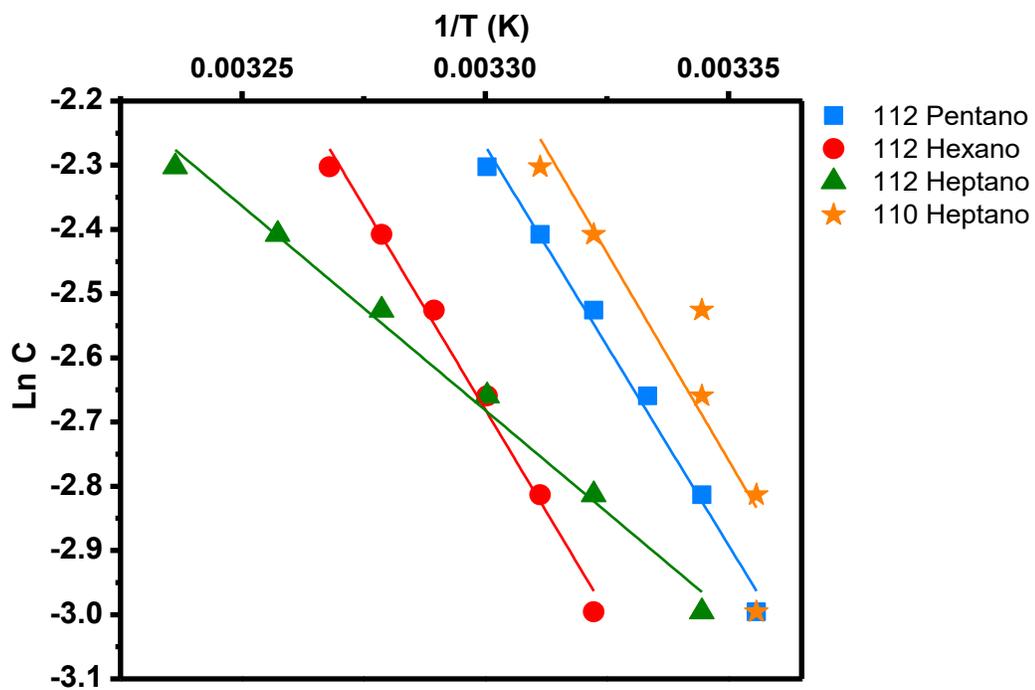


Figura 5.27 Correlaciones Ln C vs. 1/T de geles formados en solventes no polares.

En la tabla 5.21, 5.22 y 5.23 se reportan los resultados obtenidos de las regresiones lineales de cada conjunto de datos, el coeficiente de determinación o regresión es reportado, observando que los valores obtenidos presentan poca variación y se encuentran muy cercanos a la línea de tendencia. Finalmente, los valores calculados de entalpía y entropía para cada sistema son reportados. Los valores de entalpía representan la energía (calor) necesaria para desestabilizar el sistema gel, rompiendo las redes autoensambladas debido a la ruptura de los enlaces intermoleculares que mantienen unido el gel, lo cual resulta en la solubilización del sistema.

Tabla 5.21 Entalpía (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) de transición gel-sol de geles en solventes no polares.

Gel	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
1 ₁₂ pentano	103.34	322.14
1 ₁₂ hexano	105.41	325.57
1 ₁₂ heptano	52.89	152.25
1 ₁₀ heptano	107.47	337.07

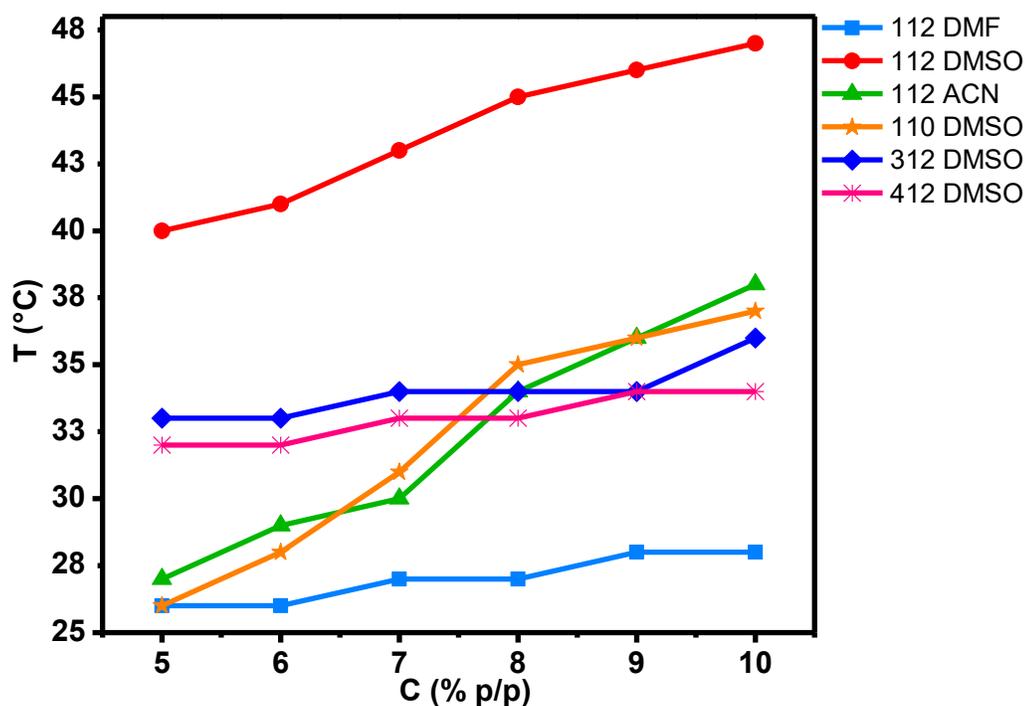


Figura 5.28 Diagramas de fases T vs. C de geles formados en solventes polares apróticos.

En todos los casos se puede apreciar que al aumentar la concentración se incrementa la temperatura de fusión de los geles formados en otras palabras es necesaria una mayor cantidad de calor para romper la estabilidad del sistema [120]. Además, de la concentración la estructura del gelador también juega un papel importante puesto que los valores más altos de temperatura de fusión, los derivados 1₁₀ y 1₁₂ presentan valores mayores de T_{gs} en comparación con las moléculas 3₁₀, 3₁₂ y 4₁₂.

Por otro lado, el valor de la entalpía de un gel dado, depende tanto de las propiedades del solvente como de las del gelador, sin embargo, este valor también representa la cantidad de energía necesaria para cambiar de fase gel a fase líquida, por lo tanto, se interpreta como la energía necesaria para romper los enlaces que mantienen unido al gel. Esto se atribuye a la estructura química del derivado, como ya se mencionó las interacciones trabajan en conjunto para mantener la estabilidad del sistema.

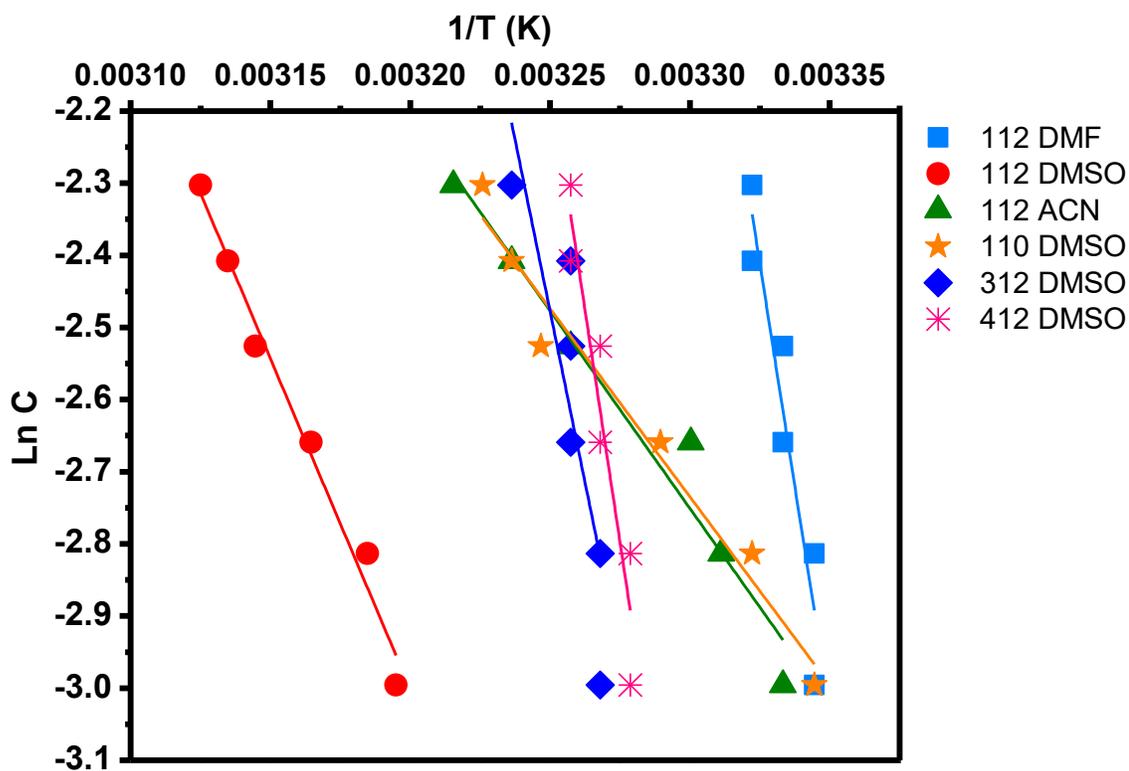


Figura 5.29 Correlaciones Ln C vs. 1/T de geles formados en solventes polares apróticos.

Tabla 5.22 Entalpía (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) de transición gel-sol de geles en solventes polares apróticos.

Gel	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
1 ₁₂ DMF	205.54	663.38
1 ₁₂ DMSO	276.17	628.79
1 ₁₂ ACN	145.55	327.45
1 ₁₀ DMSO	143.37	320.38
3 ₁₂ DMSO	157.96	392.79
4 ₁₂ DMSO	213.84	677.08

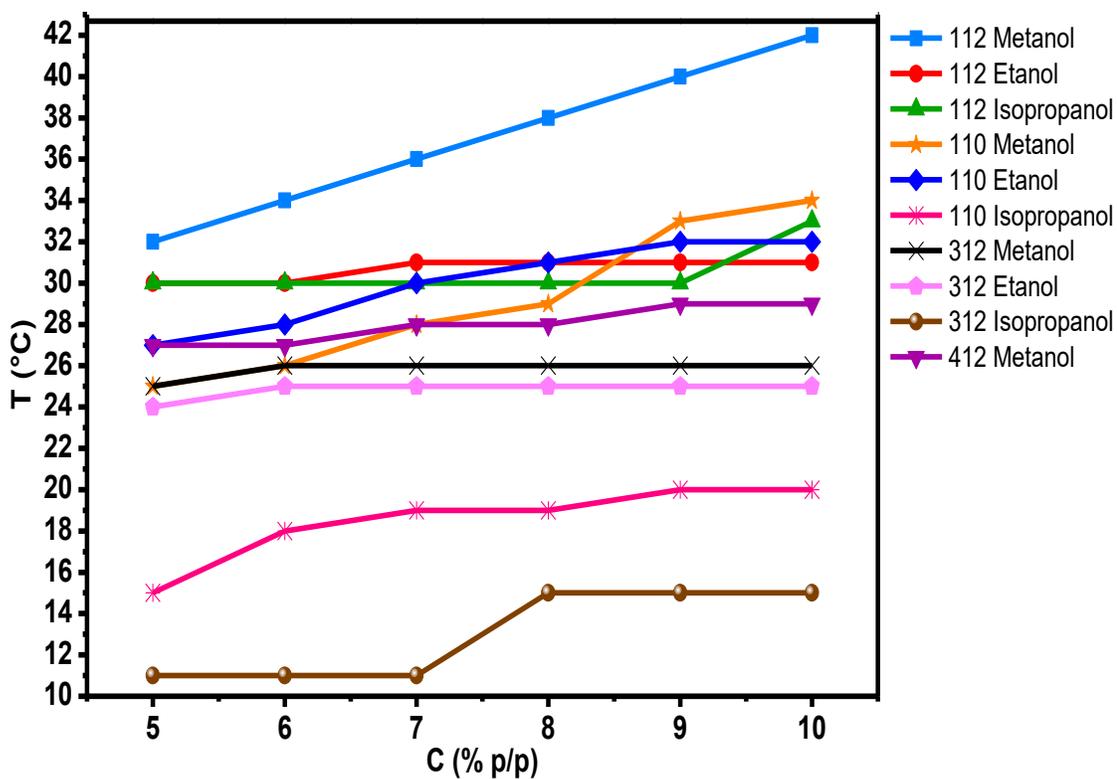


Figura 5.30 Diagramas de fases T vs. C de geles formados en solventes polares apróticos.

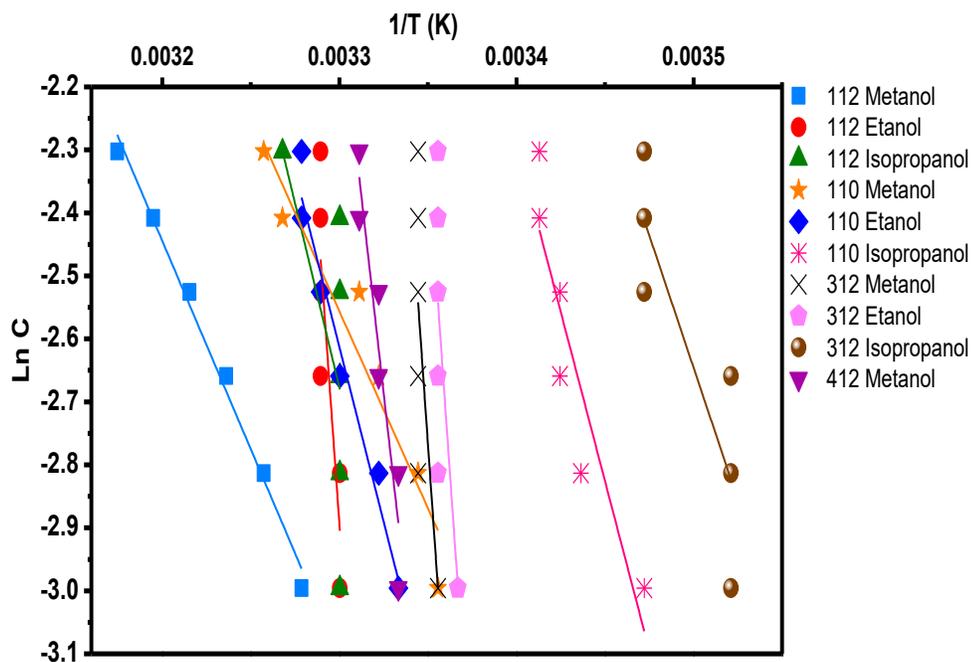


Figura 5.31 Correlaciones Ln C vs. 1/T de geles formados en solventes polares próticos.

Tabla 5.23 Entalpía (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) de transición gel-sol de geles en solventes polares próticos.

Gel	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
1 ₁₂ metanol	155.00	355.68
1 ₁₂ etanol	129.83	322.77
1 ₁₂ isopropanol	97.08	115.39
1 ₁₀ metanol	151.98	350.29
1 ₁₀ etanol	92.26	182.75
1 ₁₀ isopropanol	89.37	184.83
3 ₁₂ metanol	147.30	303.55
3 ₁₂ etanol	146.32	299.78
3 ₁₂ isopropanol	69.82	122.39
4 ₁₂ metanol	106.91	365.66

Se observa una relación entre la ΔH , la T_{gs} y la estabilidad de los geles entre mayor sea la entalpía mayor estabilidad tendrán los sistemas, un mayor requerimiento energético, en este caso en forma de calor fue necesario para convertir el gel a solución, por ejemplo, los

geles 1_{12} en dimetilsulfóxido fueron más estables que los que se formaron en isopropanol, hexano y heptano. Los valores de entropía se asocian con el balance de las moléculas en el proceso de gelificación, como ya fue mencionado la formación de un gel tiene un grado de orden intermedio entre la formación de estructuras cristalinas y la formación de precipitados, la entropía representa ese grado de desorden y sus valores soportan la tendencia observada con los valores de entalpía, cuando se observan valores altos de entalpía se observan valores altos de entropía [12].

5.6 Espectroscopia de Ultravioleta visible (UV-vis).

Para estudiar las interacciones que rigen el proceso de gelificación, se analizaron los organogeladores a través de espectroscopía de ultravioleta visible, soluciones a bajas concentraciones de gelador (0.005% p/p) en solventes donde se presenta la gelificación y en donde no se presenta la misma, además, de considerar que los solventes seleccionados no muestran señales en el espectro ultravioleta visible. Se presentan los espectros de absorción UV-vis del derivado 1_{12} en la Figura 5.32, el cual presenta gelificación en todos los solventes estudiados excepto en ciclohexano, los correspondientes al derivado 1_{10} en la Figura 5.33, el cual presenta gelificación en metanol, etanol, isopropanol y heptano, la Figura 5.34 muestra los espectros del derivado 3_{12} , el cual muestra gelificación en metanol, etanol e isopropanol, finalmente en la Figura 5.35 los del gelador 4_{12} , el cual presenta gelificación en metanol únicamente.

En los espectros se puede observar la señal de absorción máxima del organogelador en el intervalo dado, aproximadamente 255 nm, esta señal de absorción correspondiente a una transición $\pi-\pi^*$, esta transición está relacionada con el anillo aromático del organogelador, sin embargo, cuando el anillo aromático de una molécula presenta interacciones con el anillo aromático de otra molécula, como sucede en el estado gel, el valor de la señal de absorción máxima presenta un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, este efecto se conoce como desplazamiento batocrómico. Mediante este desplazamiento podemos confirmar que las moléculas de gelador presentan interacciones de tipo $\pi-\pi$ en un solvente dado, es decir, que se confirma estas tienen un rol importante en la formación el estado gel [121].

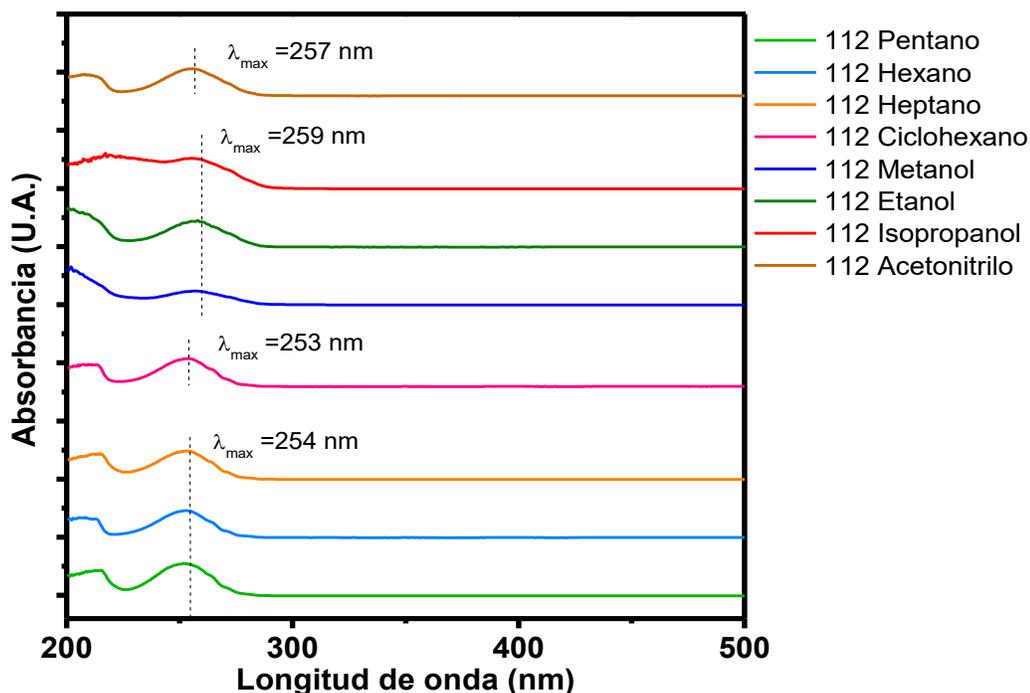


Figura 5.32 Espectros UV-vis de 1₁₂ en algunos solventes donde se observa gelificación, así como en otros donde no se observa gelificación.

Con respecto al derivado 4₁₂, de los solventes estudiados únicamente presenta gelificación en metanol con una $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 257 nm, se puede observar que las absorciones máximas de los solventes restantes, en los cuales no se presenta gelificación, son menores en comparación con la del metanol, siendo de 252 nm en pentano, hexano y heptano, 253 nm en ciclohexano, 255 nm en acetonitrilo y 256 nm en etanol e isopropanol.

Tomando estos valores como punto de comparación, con respecto al derivado 3₁₂ observamos que los solventes en los que se presenta gelificación, metanol, etanol e isopropanol muestran una $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 259 nm, observando un desplazamiento de 3 nm con respecto al etanol e isopropanol y 2 nm en metanol, en los solventes en los cuales no se presenta gelificación restantes se puede apreciar que mostraron las mismas absorciones máximas, 252 nm en pentano, hexano y heptano, 253 nm en ciclohexano y 255 nm en acetonitrilo.

Comparando ahora con los resultados observados del derivado 1₁₀, las $\lambda_{m\acute{a}x}$ en los solventes que presentan gelificación fueron de 259 nm en metanol, etanol e isopropanol, similar a lo observado en 3₁₂ y con los desplazamientos correspondientes de 2 nm en metanol

y 3 en etanol e isopropanol con respecto a 4_{12} y el otro desplazamiento que se observa es en heptano con $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 254 nm y una diferencia de 2 nm entre 1_{10} y 4_{12} , finalmente, del mismo modo que en los casos anteriores, los solventes que no presentan gelificación se mantienen los valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ 252 nm en pentano y hexano, 253 nm en ciclohexano y 255 nm en acetonitrilo.

En cuanto al derivado 1_{12} el único solvente que no presenta gelificación es el ciclohexano y su valor de $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 253 nm corresponde con los de los derivados anteriores, así como la $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 259 nm en metanol, etanol e isopropanol con 1_{10} y 3_{12} , ya que en todos se presenta gelificación, otra diferencia es el valor de $\lambda_{m\acute{a}x}$ para pentano, hexano y heptano de 254 nm siendo este derivado el único que presenta gelificación en los 3 solventes, por último se observa una diferencia de 2 nm en acetonitrilo, ya que este derivado presenta $\lambda_{m\acute{a}x}$ de 257 nm.

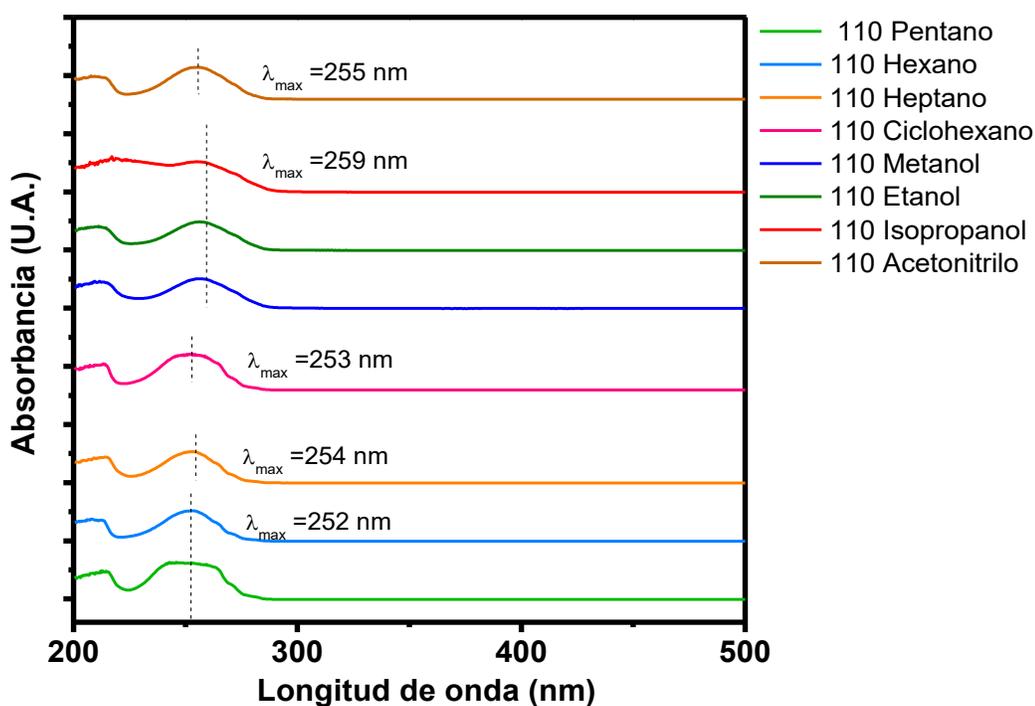


Figura 5.33 Espectros UV-vis de 1_{10} en algunos solventes donde se observa gelificación, así como en otros donde no se observa gelificación.

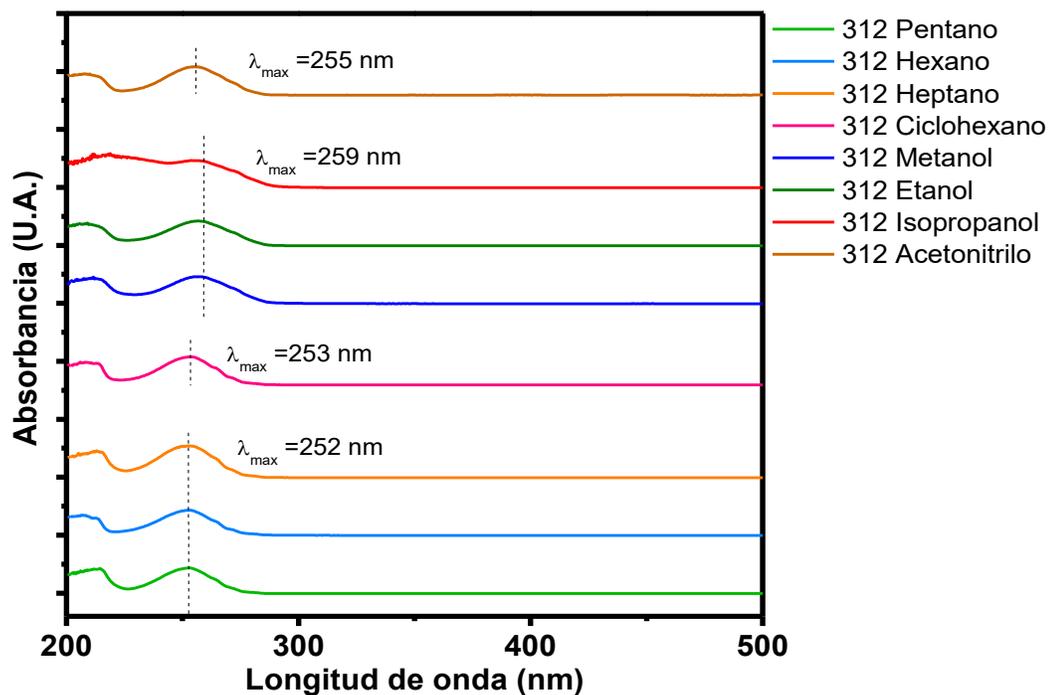


Figura 5.34 Espectros UV-vis de 3₁₂ en algunos solventes donde se observa gelificación, así como en otros donde no se observa gelificación.

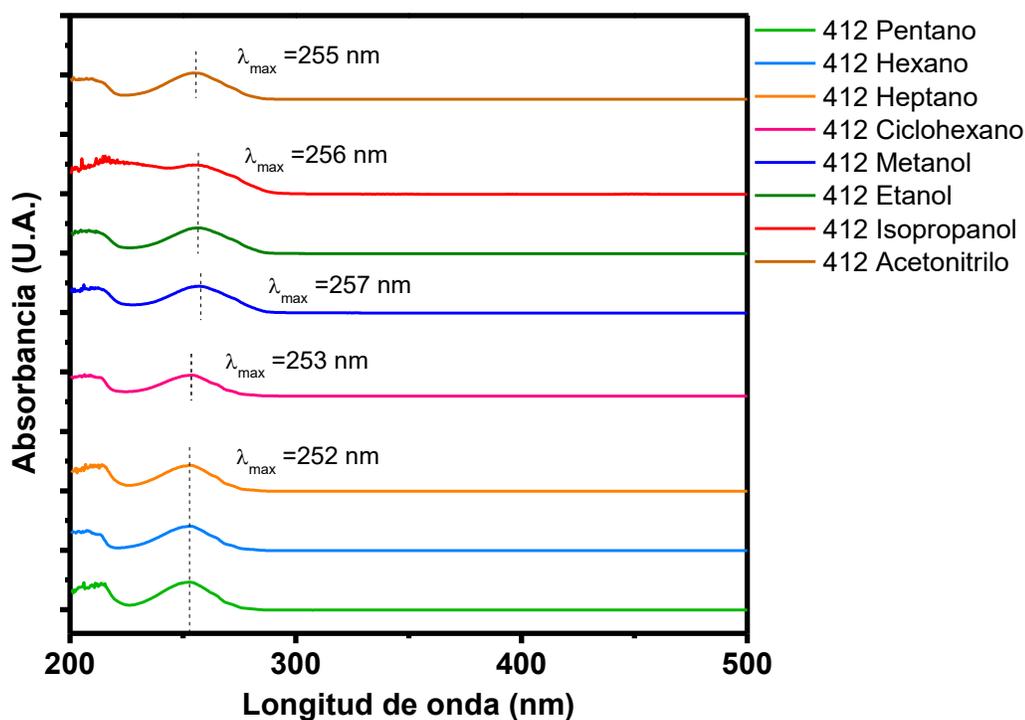


Figura 5.35 Espectros UV-vis de 4₁₂ en algunos solventes donde se observa gelificación, así como en otros donde no se observa gelificación.

Una característica importante de las interacciones de tipo π es que son interacciones direccionales, es decir que dan orientación a los agregados formados. Este efecto también puede ser observado a través de los espectros de ultravioleta [86]. El ordenamiento se presenta de dos maneras, se pueden presentar cara a cara, también se describe como cabeza-cabeza, en este arreglo dos anillos aromáticos interaccionan de manera planar y se encuentran desfasados del centro de un anillo a la esquina del siguiente anillo. Este tipo de arreglo al aumentar en la interacción, es decir a medida que la cantidad de moléculas aumenta se forma un agregado de orden específico, este tipo de agregados se identifican como agregados tipo H. Por otro lado, los anillos se pueden ordenar en la estructura borde a cara, en este un átomo de hidrógeno interactúa en una orientación perpendicular con respecto al centro de un anillo, dando lugar a la formación de agregados tipo J [122]. En cuanto a la información observada en los espectros, la formación de estos agregados tiene un efecto en longitud de onda en la cual aparece la banda del grupo cromóforo, es decir, la presencia de agregados tipo J en una muestra generará desplazamientos hacia longitudes de onda mayores (batocrómicos), mientras que la presencia de agregados tipo H produce desplazamientos, hacia menores longitudes de onda (hipsocrómicos).

Comparando las longitudes de onda de los solventes en los cuales se formó un gel (254-259 nm), con las de los solventes en los cuales no se presentó la gelificación, (253 nm) se pueden observar desplazamientos batocrómicos de las bandas de absorción, en consecuencia, el tipo de agregados que se están formando en los geles son de tipo J.

5.7 Estudio morfológico (Microscopía óptica - Microscopía electrónica de barrido).

En esta sección se presentan micrografías obtenidas mediante un microscopio óptico de polarización, así como micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido con baja intensidad, para analizar las estructuras tridimensionales los geles obtenidos se dejaron secar a temperatura y presión atmosférica hasta que su volumen disminuyó considerablemente, obteniendo así un xerogel.

5.7.1 Derivado 1₁₀.

En la Figura 5.36 se muestra la micrografía del xerogel del derivado 1₁₀ obtenido en metanol al 10%, en esta se puede observar que la red tridimensional se forma a través de estructuras laminares irregulares, también se pueden observar tamaños variables, esto relacionado directamente al crecimiento de la red, debido a que las estructuras de menor tamaño son atraídas entre sí, superponiéndose una lámina sobre otra y así generando una estructura de mayor tamaño.



Figura 5.36 Micrografía óptica de xerogel 1₁₀ formado en metanol

Analizando las micrografías mostradas en las siguientes figuras (5.37-5.39) se puede determinar que todas las estructuras formadas a partir de xerogeles del derivado 1₁₀, son similares a las previamente descritas en la Figura 5.36. En los diferentes solventes probados se observan estructuras laminares irregulares, esto se puede apreciar en la Figura 5.37 en donde se muestra el xerogel formado a partir (a) de etanol al 10% y (b) el xerogel formado en isopropanol al 10%, mostrado en la Figura 5.38, (a) el xerogel formado en dimetilsulfóxido al 10% y (b) el xerogel formado en heptano al 10%. Finalmente, la Figura 5.39 muestra las estructuras laminares observadas (a) en gasolina magna al 10% y (b) en gasolina premium al 10%, similares a las de los solventes antes mencionados, por otro lado, podemos apreciar la complejidad del apilamiento estructural que resulta en la formación de la red tridimensional.

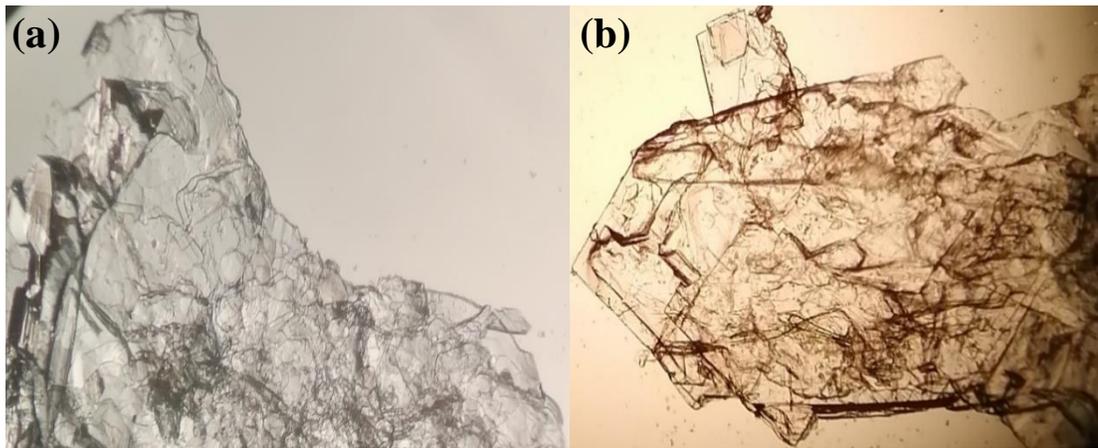


Figura 5.37 Micrografía óptica de xerogel 1₁₀ formado (a) en etanol y (b) en isopropanol.

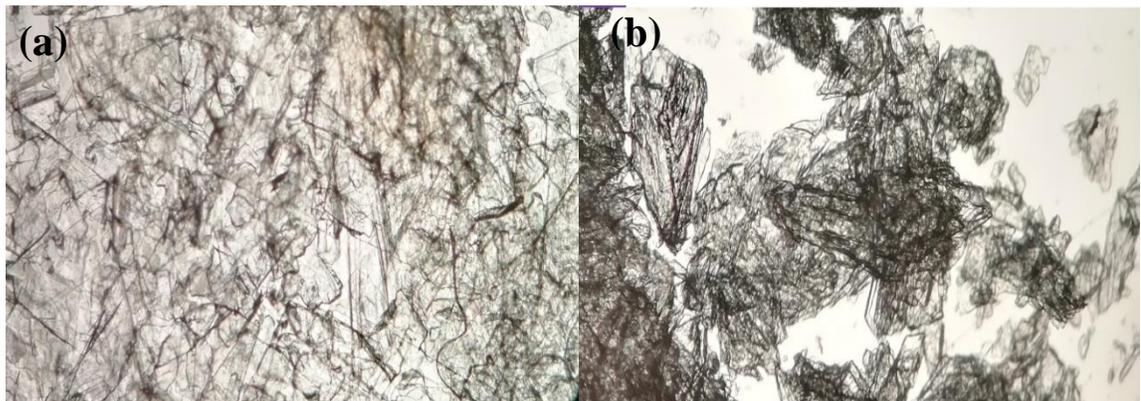


Figura 5.38 Micrografía óptica de xerogel 1₁₀ formado (a) en dimetilsulfóxido y (b) en heptano.

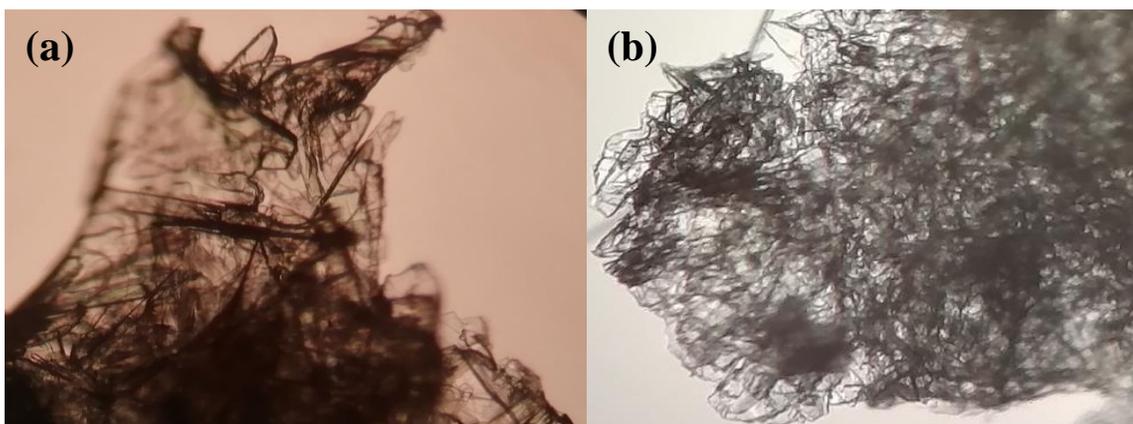


Figura 5.39 Micrografía óptica de xerogel 1₁₀ formado (a) en gasolina magna y (b) en gasolina premium.

Analizando las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido se puede corroborar la formación de las estructuras laminares irregulares, como se muestra en la Figura 5.40 micrografías que corresponden al xerogel de 1_{10} formado en metanol al 10%. En estas se puede apreciar la formación de capas, es decir la superposición de las estructuras de menor tamaño para generar una estructura mayor para finalmente conformar la red tridimensional del gel. Se pudieron determinar los tamaños de algunas de las láminas presentando 420.005 μm de largo y 329.484 μm de ancho aproximadamente.

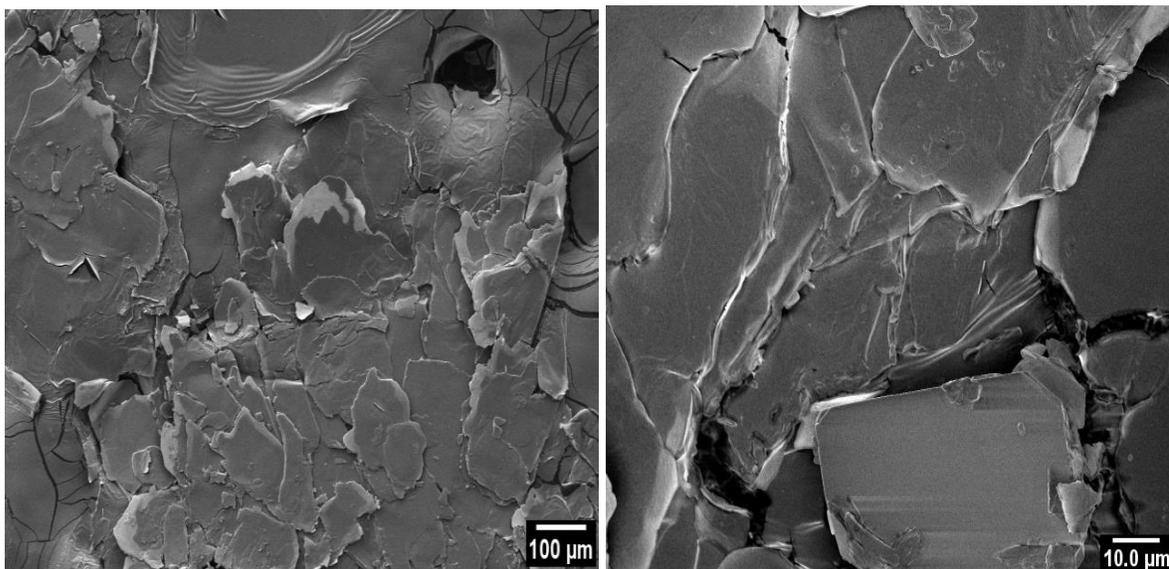


Figura 5.40 Micrografías SEM de xerogel 1_{10} formado en metanol.

Las Figura 5.41 y 5.42 corresponden a formaciones estructurales de 1_{10} en gasolina magna y gasolina premium respectivamente, estas son particularmente interesantes ya que durante la etapa de gelificación este derivado no logra formar un gel, sin embargo, al mantener la solución a temperatura y presión atmosférica se observa la formación de una estructura cristalina, que como se observa en las micrografías presenta similitudes con las estructuras de los xerogeles de los solventes donde si se presentó la gelificación, esto podría estar relacionado con la concentración de 1_{10} , es decir que el derivado si presenta el comportamiento de gelificación en estos combustibles, sin embargo, las fuerzas intermoleculares no son lo suficientemente fuertes para mantener estable el estado gel.

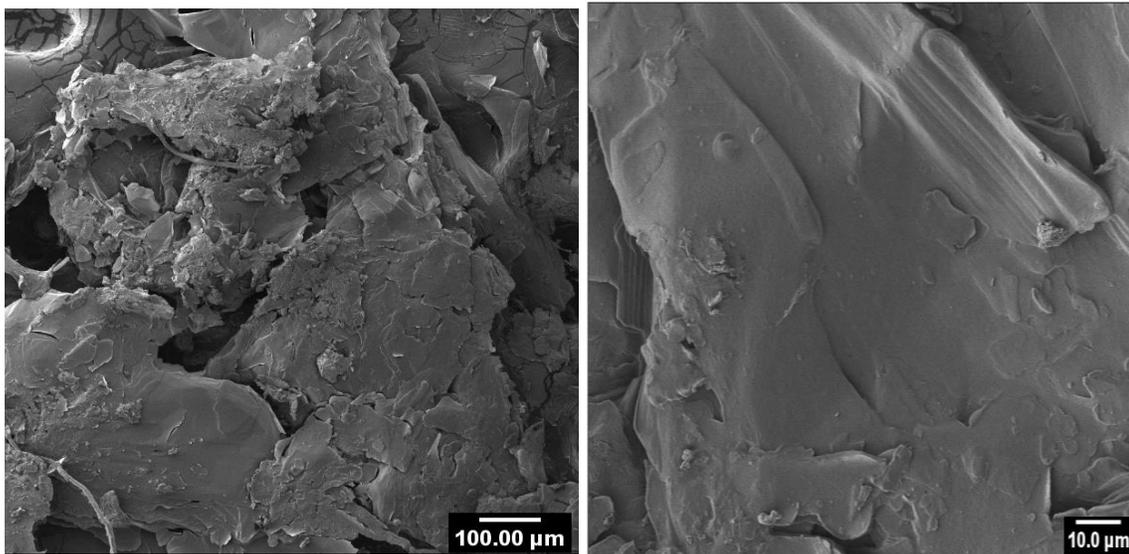


Figura 5.41 Micrografías SEM de xerogel 1₁₀ formado en gasolina magna.

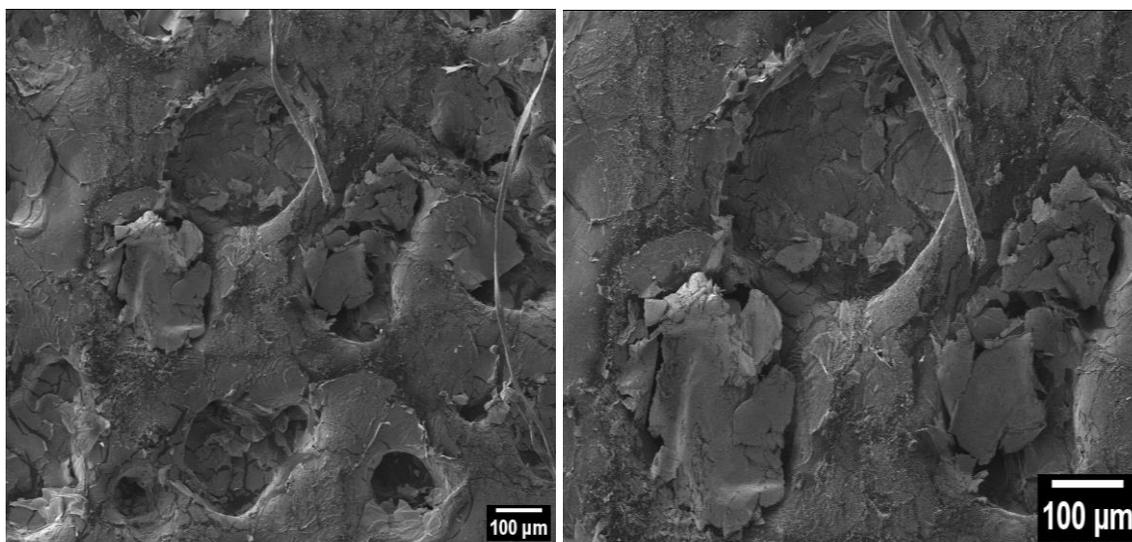


Figura 5.42 Micrografías SEM de xerogel 1₁₀ formado en gasolina premium.

5.7.2 Derivado 1₁₂.

El análisis estructural de los xerogeles obtenidos de 1₁₂ en los diferentes solventes muestra el mismo tipo de unidades estructurales que los observados en los xerogeles de 1₁₀, laminas irregulares, de tamaños variables, las cuales al apilarse una sobre otra crecen en tamaño para formar una red tridimensional, que dieron a lugar la formación de un gel. Se puede concluir que el tipo de solvente no influye en la estructura de los agregados que forman

el gel, ya que se puede observar que no existes formaciones distintas a las antes mencionadas, por lo que la forma en la cual los organogeladores se unen y crecen deben tener una relación directa con la estructura química de los derivados 1_{10} y 1_{12} .

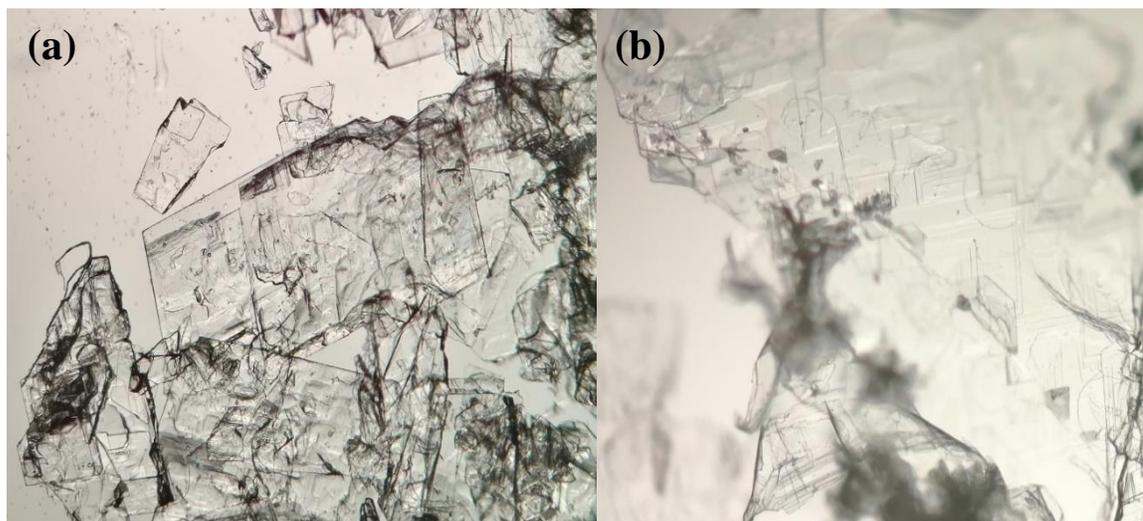


Figura 5.43 Micrografía óptica de xerogel 1_{12} formado (a) en metanol y (b) en etanol.

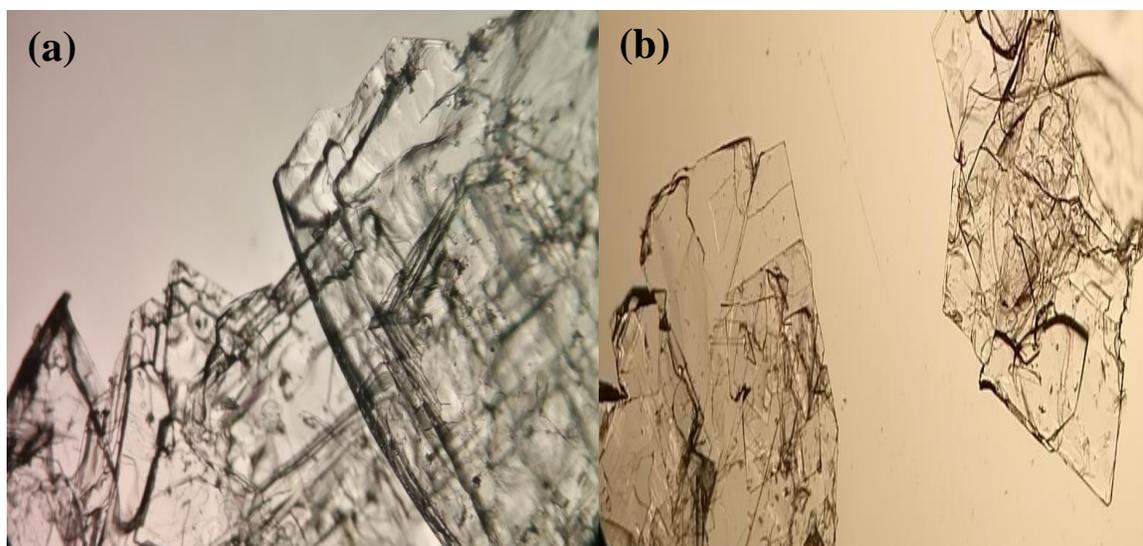


Figura 5.44 Micrografía óptica de xerogel 1_{12} formado (a) en isopropanol y (b) en pentano.

Se reportan las micrografías correspondientes a los xerogeles de 1_{12} formados en metanol (a) y etanol (b) en la Figura 5.43, en isopropanol (a) y pentano (b) en la Figura 5.44, en hexano (a) y heptano (b) en la Figura 5.45, en acetonitrilo (a) y dimetilformamida en la

Figura 5.46, en dimetilsulfóxido (a) y gasolina magna (b) en la Figura 5.47 y finalmente en gasolina premium (b) y diesel (b) en la Figura 5.48.

En las micrografías se puede observar que las unidades de los agregados tienen a presentar formas semi-rectangulares, trapezoidales y poligonales irregulares, además estas formaciones aparentan ser translúcidas, sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de unidades apiladas esta característica disminuye.

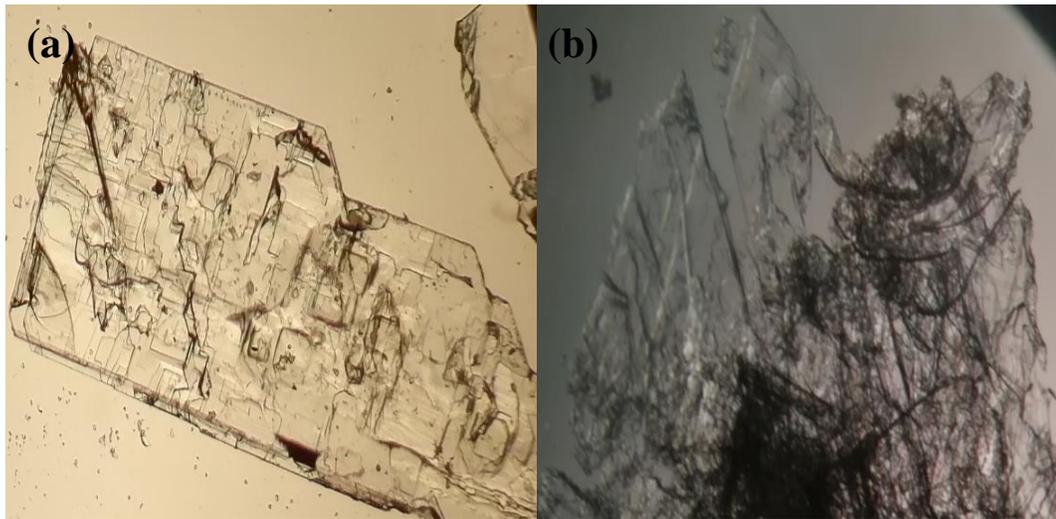


Figura 5.45 Micrografía óptica de xerogel 1₁₂ formado (a) en hexano y (b) en heptano.

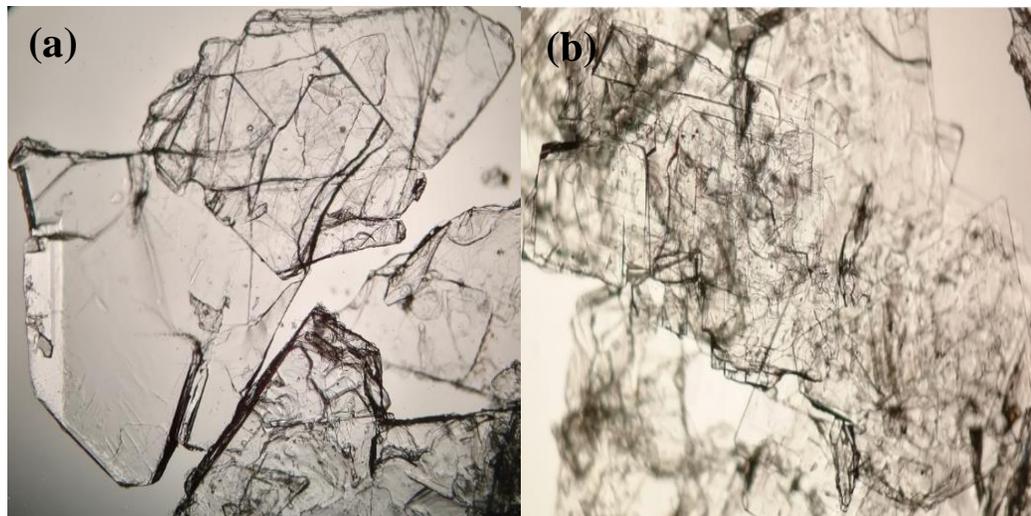


Figura 5.46 Micrografía óptica de xerogel 1₁₂ formado (a) en acetonitrilo y (b) en dimetilformamida.

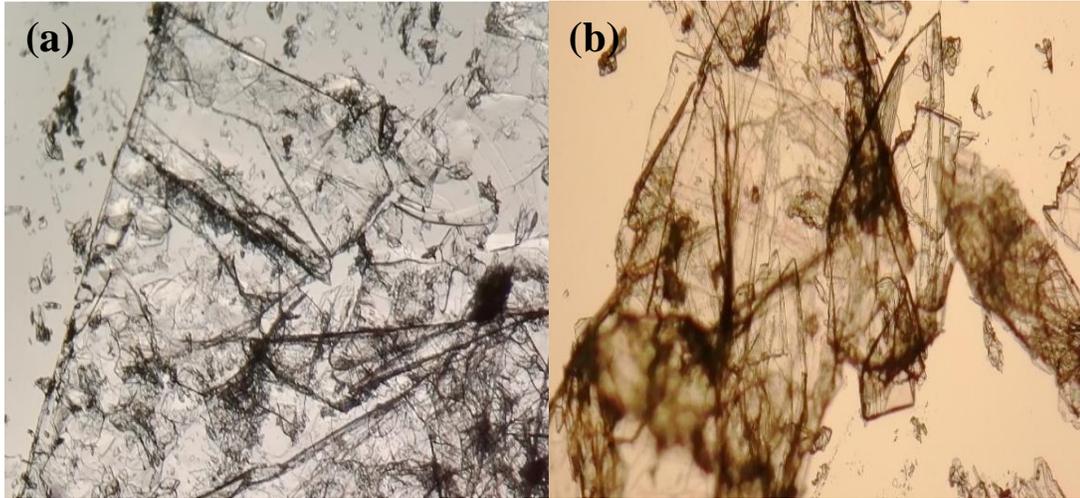


Figura 5.47 Micrografía óptica de xerogel 1_{12} formado (a) en dimetilsulfóxido y (b) en gasolina magna.

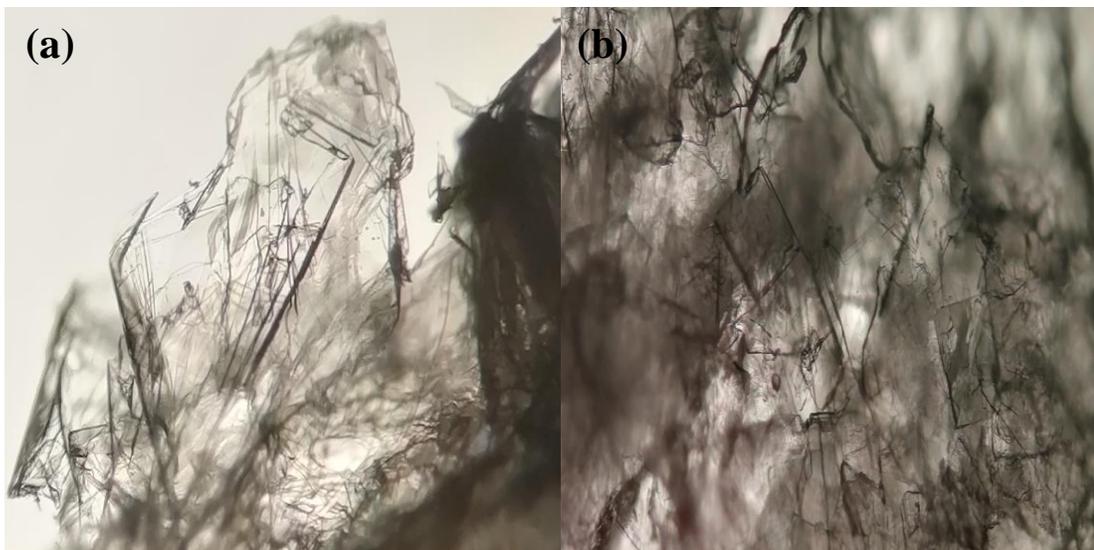


Figura 5.48 Micrografía óptica de xerogel 1_{12} formado (a) en gasolina premium y (b) en diesel.

En la Figura 5.49 se presentan micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido para el xerogel del derivado 1_{12} formado en metanol, en estas se pueden corroborar las estructuras observadas con el microscopio óptico de polarización, es decir, estructuras laminares irregulares, y la formación de capas, que representan la superposición de las estructuras de los agregados para su crecimiento. Estas observaciones son similares a las antes mencionadas en el análisis de las micrografías del derivado 1_{10} .

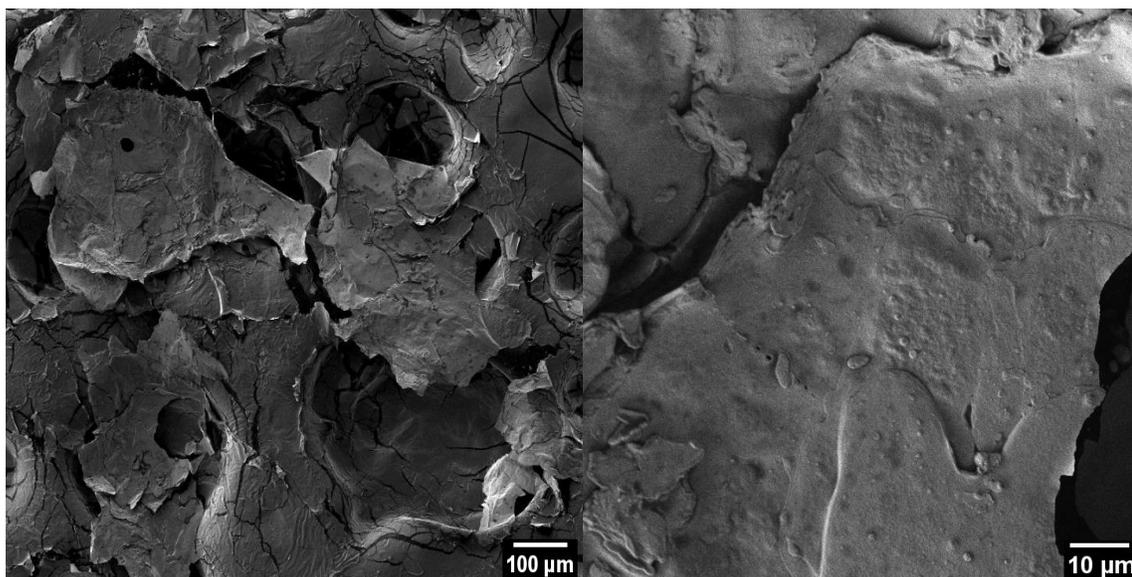


Figura 5.49 Micrografías SEM de xerogel 1₁₂ formado en metanol.

5.7.3 Derivado 3₁₂.

A diferencia de los derivados 1₁₀ y 1₁₂, los xerogeles obtenidos a partir del derivado 3₁₂ muestran una estructura diferente, fibras, esto se puede observar en la Figura 5.50 micrografías correspondientes a los xerogeles formados (a) en metanol y (b) en etanol, en la Figura 5.51 se presentan los xerogeles (a) en isopropanol y (b) en dimetilsulfóxido y finalmente los formados (a) en gasolina magna y (b) en gasolina premium, se presentan en la Figura 5.52.

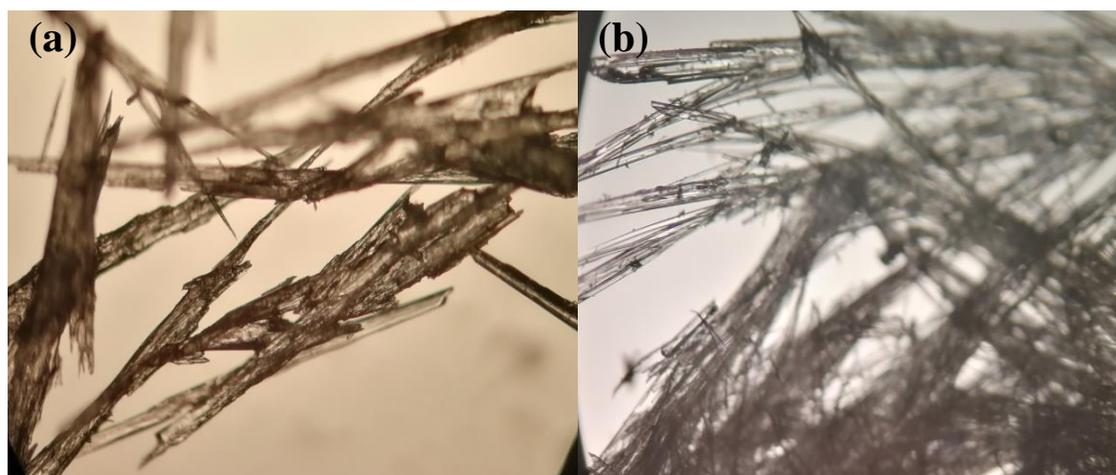


Figura 5.50 Micrografía óptica de xerogel 3₁₂ formado (a) en metanol y (b) etanol.

En todas las micrografías se observan estructuras con forma de fibras, sin importar el solvente formado, concluyendo que del mismo modo que los derivados anteriores, es la estructura química la que determina la forma del agregado. Se observa también que las fibras presentan diferentes direcciones y posiciones, observando el apilamiento de fibras el cual resulta en la formación de la red tridimensional característica del estado gel. También se puede apreciar una apariencia traslúcida de las fibras la cual disminuye al aumentar el número de fibras unidas.

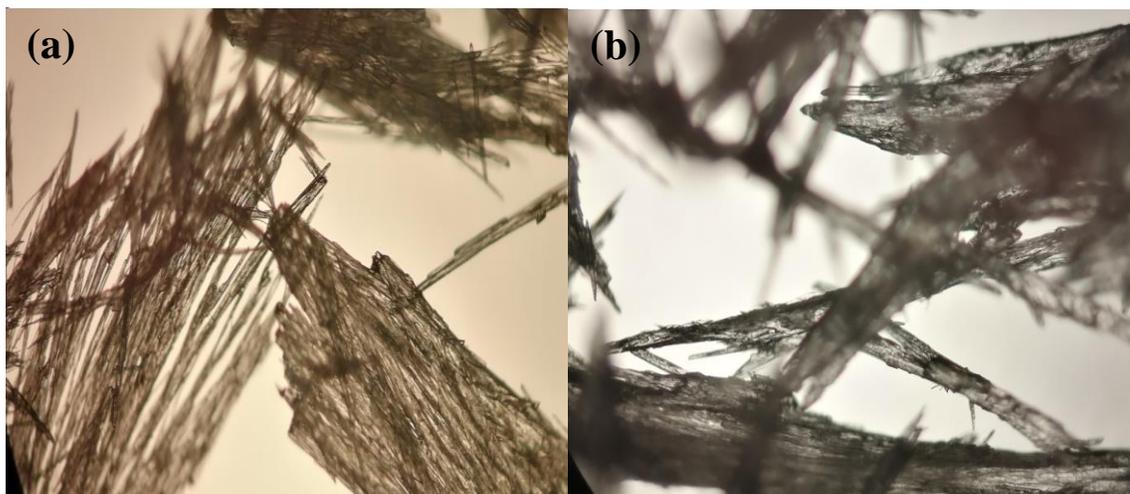


Figura 5.51 Micrografía óptica de xerogel 3_{12} formado (a) en isopropanol y (b) en dimetilsulfóxido.

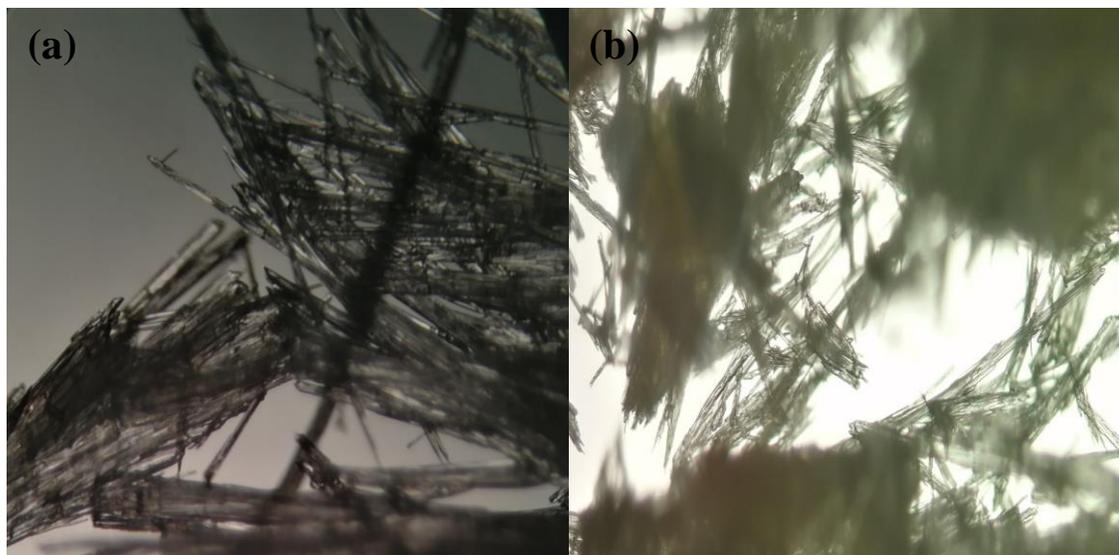


Figura 5.52 Micrografía óptica de xerogel 3_{12} formado (a) en gasolina magna y (b) en gasolina premium.

5.7.4 Derivado 4₁₂.

Similar a lo observado con los derivados 1₁₀ y 1₁₂, las unidades de agregación que forman la red tridimensional del derivado 4₁₂ son estructuras laminares irregulares con apariencia translúcida y formas poligonales irregulares, esto se puede observar en la Figura 5.53, donde se presentan las micrografías correspondientes al xerogel de 4₁₂ formado en (a) metanol y (b) en dimetilsulfóxido, del mismo modo se observa que la estructura es la misma independientemente del solvente formado, corroborando esto con lo observado en la Figura 5.54, con las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido para el xerogel del derivado 4₁₂ formado en metanol.

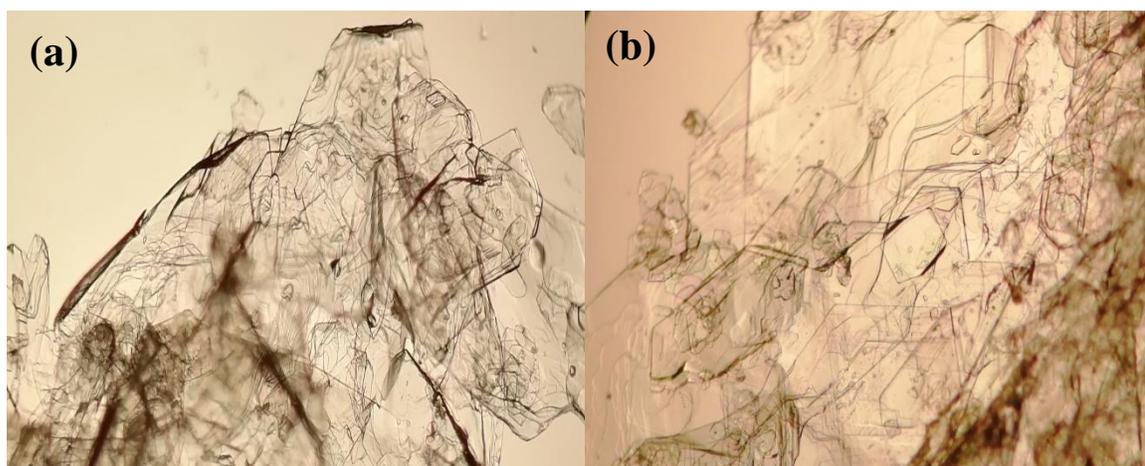


Figura 5.53 Micrografía óptica de xerogel 4₁₂ formado (a) en metanol y (b) en dimetilsulfóxido.

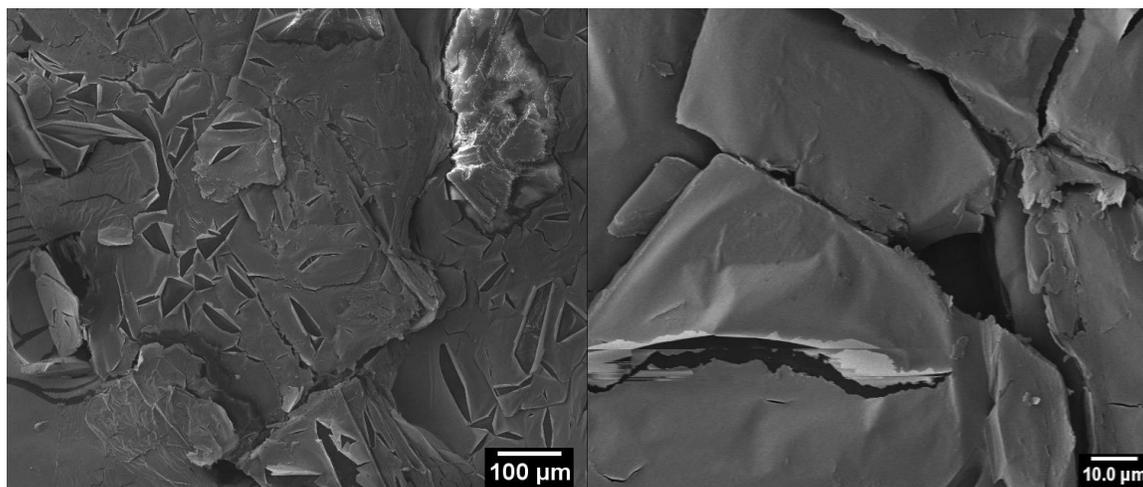


Figura 5.54 Micrografías SEM de xerogel 4₁₂ formado en metanol.

En conclusión, dos morfologías fueron encontradas las moléculas 1₁₀, 1₁₂ y 4₁₂ formaron láminas mientras que las moléculas 3₁₀ y 3₁₂ formaron estructuras fibrilares, en ambos casos no se observa una relación directa con el solvente en el que se formaron, la dependencia de la morfología esta dada directamente por la estructura química de los organogeladores [10, 123–125]. La diferencia que resalta al analizar estos resultados es el número de carbonos asociados al grupo éster, como ya fue descrito el balance entre interacciones polares y no polares disminuye al aumentar la cadena del grupo éster, específicamente porque desbalancea la zona polar (cabeza), esto afecta directamente la manera en la que las moléculas interaccionan, recordando que las interacciones de la zona polar son interacciones que dan dirección al agregado que se forma, la presencia de un mayor número de carbonos en el grupo éster debe representar un impedimento estérico, por lo tanto las moléculas deben reacomodarse y torcerse hasta lograr interaccionar con otras moléculas iguales, este fenómeno se vuelve más difícil de lograr en la familia de 4 carbonos en el grupo éster por lo que es sencillo deducir que el aumentar la cadena en esta posición representa el impedimento estérico, limitando la unión de las moléculas en espacio para interactuar, además de una ruptura de balance de interacciones que se observa en los resultados de las pruebas de gelificación y en los diagramas de fases.

Conclusiones

Se reporta la síntesis de derivados de oxialquil benzoatos, a través del método de Williamson, con el que se obtuvieron 18 derivados en total. La síntesis reportada en este trabajo involucra la aplicación de 7 reactivos, 2 etapas de síntesis, con una total de 10 horas, a una temperatura constante de 60-65 °C, además de 3 etapas de purificación.

De acuerdo a la literatura, este método presenta diversas ventajas sobre los métodos de obtención de geladores reportados, que podrían impactar de manera positiva a las operaciones de extrapolación a gran escala. Las metodologías reportadas se caracterizan por tener un gran número de etapas de síntesis y de purificación, un número elevado de reactivos necesarios y tiempos largos de reacción. Además, la metodología reportada en este proyecto presenta porcentajes de rendimiento relativamente buenos entre 54, 79 y 80%, para las moléculas que funcionan como organogeladores, se observa que estos resultados compiten con lo reportado en la literatura e incluso superan algunos rendimientos.

Por otra parte, el peso molecular de los derivados de oxialquil benzoatos estudiados en este trabajo es menor que el de los derivados reportados, es decir tienen una estructura más simple que el de los derivados reportados en la literatura, sin embargo, actúan con las mismas fuerzas intermoleculares, apilamiento π - π , fuerzas de van der Waals, fuerzas de dispersión de London y efectos hidrofóbicos.

A través de los estudios de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier se pudo comprobar la obtención de los derivados sintetizados y corroborar la pureza de los mismos, ya que las señales que aparecen en los espectros de RMN y de FTIR pueden ser relacionadas a las moléculas de derivados de oxialquil benzoatos y no se aprecian señales que se puedan atribuir a impurezas, además se reportan los puntos de fusión de los productos sólidos.

Los derivados de oxialquil benzoatos lograron gelificar nueve solventes orgánicos (pentano, hexano, heptano, metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetonitrilo) y 3 combustibles, (gasolina de 87 octanos y de 97 octanos y diésel), con concentración de gelificación mínima del 5%. Además de cumplir con los objetivos iniciales del presente trabajo se lograron obtener resultados importantes en la

gelificación de aceites de uso doméstico y comercial, ampliando las posibles aplicaciones de estos materiales.

También se obtuvieron resultados importantes en cuanto al comportamiento de los derivados con crudo, se observó un cambio en el estado físico del crudo, los derivados logran solidificar muestras de crudo pesadas y con la ayuda de la impregnación de papel filtro se generaron materiales capaces de remover crudo de un sistema acuoso, además de poder ser separado del papel impregnado, con esto no sólo removiendo un contaminante del agua sino recuperando también un combustible. Se pueden observar temperaturas de gel entre 25-42 °C.

El mejor derivado que se obtuvo fue la molécula 1₁₂, basado en un balance de interacciones polares y no polares en relación a la estructura del gelador, permitiendo gelificar el mayor número de solventes, combustibles y con mejores propiedades en los geles obtenidos.

Los resultados obtenidos hasta el momento comparten similitudes con lo reportado en la literatura, por lo que es importante continuar con las pruebas de gelificación, estudiando las concentraciones mínimas de gel, los solventes combustibles y crudo que puedan ser gelificados y las temperaturas de gel para la aplicación deseada.

En cuanto a las propiedades térmicas de los materiales se puede concluir que al aumentar la concentración se mejora la estabilidad de los geles, aumentando su tiempo de vida media y la temperatura de fusión de los geles, esto se corrobora con el comportamiento de los valores de entalpía y entropía, con estos también se concluye la importancia del balance de interacciones polares y no polares dentro de los derivados, resultando en mejores habilidades de gelificación considerando solventes polares próticos, apróticos y solventes no polares. Otro aspecto que también es dependiente de la estructura de los derivados es la formación de las redes estructurales se observó que la longitud de la cadena en la posición éster es un determinante para mantener unidos los agregados, considerando que las interacciones hacen su trabajo atrayendo a las moléculas, si existe una perturbación al balance, en este caso las cadenas largas dejan espacio para que más moléculas se unan al agregado y este crezca desde una escala microscópica a una macroscópica, entonces el gel no logra formarse.

Bibliografía

- [1] R. G. Weiss and P. Terech, *Molecular Gels Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, 1st ed. Doedrecht, The Netherlands: Springer, 2006.
- [2] B. O. Okesola and D. K. Smith, Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting-self-assembled gels as smart materials for pollutant removal, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 15, pp. 4226–4251, 2016.
- [3] D. B. Amabilino, D. K. Smith, and J. W. Steed, Supramolecular materials, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 9, pp. 2404–2420, 2017.
- [4] L. A. Estroff and A. D. Hamilton, Water gelation by small organic molecules, *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 3, pp. 1201–1217, 2004.
- [5] C. T. Quirino-Barreda et al., Cristales líquidos liotrópicos. Nanoestructuras biomiméticas para uso tópico medicinal, *Mundo Nano*, vol. 10, no. 19, pp. 7–25, 2017.
- [6] P. Rajak, L. K. Nath, and B. Bhuyan, Liquid crystals: An approach in drug delivery, *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 81, no. 1. Indian Pharmaceutical Association, pp. 11–23, 2019.
- [7] L. B. A. Oliveira et al., Cosmetic potential of a liotropic liquid crystal emulsion containing resveratrol, *Cosmetics*, vol. 4, no. 4, 2017.
- [8] A. Noro, M. Hayashi, and Y. Matsushita, Design and properties of supramolecular polymer gels, *Soft Matter*, vol. 8, no. 24, pp. 6416–6429, 2012.
- [9] S. Kizil, K. Karadag, G. Ozan Aydin, and H. Bulbul Sonmez, Poly(alkoxysilane) reusable organogels for removal of oil/organic solvents from water surface, *J. Environ. Manage.*, vol. 149, pp. 57–64, 2015.
- [10] F. X. Simon et al., Self-assembling properties of a series of homologous ester-diamides-from ribbons to nanotubes, *Soft Matter*, vol. 9, no. 35, pp. 8483–8493, 2013.
- [11] S. Sahoo et al., Organogels: Properties and applications in drug delivery, *Des. Monomers Polym.*, vol. 14, no. 2, pp. 95–108, 2011.
- [12] H. K. Yang, H. Zhao, P. R. Yang, and C. H. Huang, How do molecular structures affect gelation properties of supramolecular gels? Insights from low-molecular-weight gelators with different aromatic cores and alkyl chain lengths, *Colloids Surfaces A*

- Physicochem. Eng. Asp., vol. 535, pp. 242–250, 2017.
- [13] D. K. Smith, Self-Assembling Fibrillar Networks-Supramolecular Gels, *Supramol. Chem.*, 2012.
- [14] R. G. Weiss, The past, present, and future of molecular gels. What is the status of the field, and where is it going?, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 21, pp. 7519–7530, 2014.
- [15] D. J. Abdallah and R. G. Weiss, The Quest for the Simplest Possible Organogelators and Some Properties of their Organogels, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 11, no. 3, pp. 209–218, 2000.
- [16] G. C. Maity, Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids, *J. Phys. Sci.*, vol. 11, pp. 156–171, 2007.
- [17] T. Kar and P. K. Das, Chapter 8. Molecular Gels as Templates for Nanostructured Materials, in *Functional Molecular Gels*, 1st ed., no. 1, B. Escuder and J. F. Miravet, Eds. Spain: The Royal Society of Chemistry, pp. 255–303, 2013.
- [18] W. T. Truong, L. Lewis, and P. Thordarson, Chapter 6. Biomedical Applications of Molecular Gels, in *Functional Molecular Gels*, 1st ed., no. 1, B. Escuder and J. F. Miravet, Eds. Spain: The Royal Society of Chemistry, pp. 157–194, 2013.
- [19] J. Puigmartí-Luis and D. B. Amabilino, Chapter 7. Optic and Electronic Applications of Molecular Gels, in *Functional Molecular Gels*, 1st ed., no. 1, B. Escuder and J. F. Miravet, Eds. Spain: The Royal Society of Chemistry, pp. 195–254, 2013.
- [20] S. Debnath and R. V. Ulijn, Chapter 4. Enzyme-Responsive Molecular Gels, in *Functional Molecular Gels*, 1st ed., no. 1, B. Escuder and J. F. Miravet, Eds. Spain: The Royal Society of Chemistry, pp. 95–115, 2014.
- [21] N. Zweep and J. H. van Esch, Chapter 1. The Design of Molecular Gelators, in *Functional Molecular Gels*, 1st ed., no. 1, B. Escuder and J. F. Miravet, Eds. Spain: The Royal Society of Chemistry, pp. 1–29, 2013.
- [22] F. L. Motta, S. R. Stoyanov, and J. B. P. Soares, Application of solidifiers for oil spill containment: A review, *Chemosphere*, vol. 194, pp. 837–846, 2018.
- [23] C. S. Kesava Raju, B. Pramanik, T. Kar, P. V. C. Rao, N. V. Choudary, and R. Ravishankar, “Low molecular weight gels: Potential in remediation of crude oil

- spillage and recovery, *RSC Adv.*, vol. 6, no. 58, pp. 53415–53420, 2016.
- [24] M. M. Abdellatif, S. Ibrahim, and K. Nomura, Efficient and eco-friendly low-molecular-weight gelators based on l-phenylalanine as promising remediation tool for oil pollution, vol. 31, no. 1, pp. 6, 2020.
- [25] A. Prathap and K. M. Sureshan, Organogelator–Cellulose Composite for Practical and Eco-Friendly Marine Oil-Spill Recovery, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, no. 32, pp. 9405–9409, 2017.
- [26] M. S. Baawain, J. N. Al-Sabahi, M. M. Al-Wardy, A. Sana, P. Chitrakar, and A. H. Al-Yaqoob, Oil and chemical spills, in *Encyclopedia of Environmental Health*, 2nd ed., no. March, J. O. Nriagu, Ed. Elsevier Inc., pp. 750–757, 2019.
- [27] B. Zhang, E. J. Matchinski, B. Chen, X. Ye, L. Jing, and K. Lee, Marine oil spills-oil pollution, sources and effects, in *World Seas: An Environmental Evaluation Volume III: Ecological Issues and Environmental Impacts*, Second., C. Sheppard, Ed. Academic Press, pp. 391–406, 2018.
- [28] B. Borrel, Oil Spill Threatens History, *Archaeology*, vol. 63, no. 5, pp. 9–9, 2010.
- [29] D. Wilhelmsson, R. C. Thompson, K. Holmström, O. Lindén, and H. Eriksson-Hägg, “Marine Pollution,” in *Managing Ocean Environments in a Changing Climate: Sustainability and Economic Perspectives*, First., K. J. Noone, U. R. Sumaila, and R. J. Diaz, Eds. San Diego, CA.: Elsevier, pp. 127–169, 2013.
- [30] D. Enterprise and E. Valdez, Deepwater Horizon Spill – How Big , How Bad ?, oil spill Intell. Rep., vol. 33, no. 22, 2010.
- [31] E. Nyankson, D. Rodene, and R. B. Gupta, Advancements in Crude Oil Spill Remediation Research after the Deepwater Horizon Oil Spill, *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 227, no. 1, 2016.
- [32] B. Chen, X. Ye, B. Zhang, L. Jing, and K. Lee, Marine oil spills-preparedness and countermeasures, in *World Seas: An Environmental Evaluation Volume III: Ecological Issues and Environmental Impacts*, Second., C. Sheppard, Ed. Academic Press, pp. 407–426, 2018.
- [33] Langangen et al., The effects of oil spills on marine fish: Implications of spatial variation in natural mortality, *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 119, no. 1, pp. 102–109, 2017.

- [34] R. Huz, M. Lastra, and J. López, Other environmental health issues: Oil spill, in *Encyclopedia of Environmental Health*, 2nd ed., no. May, J. O. Nriagu, Ed. Elsevier Inc., pp. 792–796, 2019.
- [35] X. Chen, K. Liu, and Y. Fang, *Molecular Gels: From Structural Regulation to Functional Applications*, *Progress in Chemistry*, vol. 32, no. 7. Chinese Academy of Sciences, pp. 861–872, 2020.
- [36] A. Dawn, T. Shiraki, S. Haraguchi, and S. Tamaru, What Kind of ‘ Soft Materials ’ Can We Design from Molecular Gels ?, pp. 266–282, 2011.
- [37] L. S. K. Dassanayake, D. R. Kodali, S. Ueno, and K. Sato, Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels, *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 86, no. 12, pp. 1163–1173, 2009.
- [38] P. R. A. Chivers and D. K. Smith, Shaping and structuring supramolecular gels, *Nature Reviews Materials*, vol. 4, no. 7. Nature Publishing Group, pp. 463–478, 2019.
- [39] E. R. Draper and D. J. Adams, Low-Molecular-Weight Gels: The State of the Art, *Chem*, vol. 3, no. 3, pp. 390–410, 2017.
- [40] P. Terech, V. Rodriguez, J. D. Barnes, and G. B. McKenna, Organogels and Aerogels of Racemic and Chiral 12-Hydroxyoctadecanoic Acid, *Langmuir*, vol. 10, no. 10, pp. 3406–3418, 1994.
- [41] D. kumar, Organogels in drug delivery system, *World J. Pharm. Res.*, pp. 517–537, 2017.
- [42] T. A. Wood, Functional molecular gels, *Liq. Cryst. Today*, vol. 23, no. 4, pp. 77–2014.
- [43] X. Wang, W. Cui, B. Li, X. Zhang, Y. Zhang, and Y. Huang, Supramolecular self-assembly of two-component systems comprising aromatic amides/Schiff base and tartaric acid, *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 14, no. 6, pp. 1112–1121, 2020.
- [44] J.-M. Guenet, *Organogels Solvent Role, and Structure, Thermodynamics, Properties*, First edit. Strasbourg France: Springer, 2016.
- [45] M. Shibayama, X. Li, and T. Sakai, Gels: From Soft Matter to BioMatter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 4, pp. 1121–1128, 2018.
- [46] E. Christ et al., Origin of Invariant Gel Melting Temperatures in the c-T Phase Diagram of an Organogel, *Langmuir*, vol. 32, no. 19, pp. 4975–4982, 2016.

- [47] P. Terech, C. Rossat, and F. Volino, On the measurement of phase transition temperatures in physical molecular organogels, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 227, no. 2, pp. 363–370, 2000.
- [48] Ariga K.; Kunitake T., *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Second Edi. Germany: Springer, 2006.
- [49] J. W. Steed, D. R. Turner, and K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Third edit. John Wiley & Sons, LTD, 2007.
- [50] R. Bermejo Moreno and A. Moreno Ramírez, *Análisis Instrumental*, Primera ed. Sintesis, S.A. Editorial, 2014.
- [51] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Séptima Ed. México: Cengage Learning Editors, 2018.
- [52] X. Zhang et al., Mandelic acid-derived organogelators: Applications of their solid form in rapid and efficient remediation of marine oil spills, *Mater. Chem. Front.*, vol. 4, no. 1, pp. 222–230, 2020.
- [53] N. P. Pathak, Rajkamal, and S. Yadav, A gelator-starch blend for dry powder based instant solidification of crude oil at room temperature, *Chem. Commun.*, vol. 56, no. 20, pp. 2999–3002, 2020.
- [54] Z. Khayat and H. Zali-Boeini, Phase selective amphiphilic supergelators for oil spill solidification and dye removal, *Soft Mater.*, vol. 17, no. 2, pp. 150–158, 2019.
- [55] S. Datta, S. Samanta, and D. Chaudhuri, Near instantaneous gelation of crude oil using naphthalene diimide based powder gelator, *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 7, pp. 2922–2926, 2018.
- [56] J. Li, Y. Huo, and H. Zeng, Combinatorial identification of a highly soluble phase-selective organogelator with high gelling capacity for crude oil gelation, *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 22, pp. 10196–10200, 2018.
- [57] H. Yao, L. P. Yang, Z. feng He, J. R. Li, and W. Jiang, A phase-selective, bis-urea organogelator with a curved bis-naphthalene core, *Chinese Chem. Lett.*, vol. 28, no. 4, pp. 782–786, 2017.
- [58] D. Wang, J. Niu, Z. Wang, and J. Jin, Monoglyceride-based organogelator for broad-range oil uptake with high capacity, *Langmuir*, vol. 31, no. 5, pp. 1670–1674, 2015.

- [59] M. Suzuki, M. Yumoto, H. Shirai, and K. Hanabusa, A family of low-molecular-weight organogelators based on $N\alpha, N\epsilon$ -diacyl-L-lysine: effect of alkyl chains on their organogelation behaviour, *Tetrahedron*, vol. 64, no. 45, pp. 10395–10400, 2008.
- [60] C. C. Tsai et al., Biscalix[4]arene derivative as a very efficient phase selective gelator for oil spill recovery, *Org. Lett.*, vol. 15, no. 22, pp. 5830–5833, 2013.
- [61] D. J. Abdallah and R. G. Weiss, Organogels and low molecular mass organic gelators, *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 17, pp. 1237–1247, 2000.
- [62] N. Leadbeater and C. McGowan, Williamson Ether Synthesis, in *Laboratory Experiments Using Microwave Heating*, 1st Editio., CRC Press, pp. 79–90, 2013.
- [63] S. Mandal et al., A review on the advancement of ether synthesis from organic solvent to water, *RSC Advances*, vol. 6, no. 73. Royal Society of Chemistry, pp. 69605–69614, 2016.
- [64] K. L. Yearty, R. K. Maynard, C. N. Cortes, and R. W. Morrison, A Multioutcome Experiment for the Williamson Ether Synthesis, *J. Chem. Educ.*, vol. 97, no. 2, pp. 578–581, Feb. 2020.
- [65] B. Pi-Boleda et al., Studies on Cycloalkane-Based Bisamide Organogelators: A New Example of Stochastic Chiral Symmetry-Breaking Induced by Sonication, *Chem. - A Eur. J.*, vol. 23, no. 14, pp. 3357–3365, 2017.
- [66] H. Qu, J. Zhang, Y. Ma, Z. Li, and J. Qiao, Phase-Selective Gelators Based on p-Alkoxybenzoyl for Oil Spill Recovery and Dye Removal, *Trans. Tianjin Univ.*, vol. 25, no. 6, pp. 586–594, 2019.
- [67] C. S. Kesava Raju, B. Pramanik, R. Ravishankar, P. V. Chalapathi Rao, and G. Sriganesh, Xylitol based phase selective organogelators for potential oil spillage recovery, *RSC Adv.*, vol. 7, no. 59, pp. 37175–37180, 2017.
- [68] S. Z. Liu et al., A phase-selective supramolecular gelator as oil solidifier, *Appl. Mech. Mater.*, vol. 457–458, pp. 284–287, 2014.
- [69] S. Mukherjee and B. Mukhopadhyay, Phase selective carbohydrate gelator, *RSC Adv.*, vol. 2, no. 6, pp. 2270–2273, 2012.
- [70] H. Cao, F. Wang, H. Zeng, R. Gong, and H. Xin, Morphology tunable organogels based on benzoylhydrazine derivatives, *J. Mol. Liq.*, vol. 196, pp. 94–97, 2014.

- [71] Y. Huang, Q. Chai, M. R. Warmin, and N. Ayres, Lactose-containing hydrogels for enzyme stabilization, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 54, no. 16, pp. 2507–2514, 2016.
- [72] X. Yue, S. N. Subraveti, G. John, and S. R. Raghavan, Phase-Selective Gelation of the Water Phase in an Oil-Water Mixture: An Approach Based on Oil-Activated Nanoparticle Assembly in Water, *Langmuir*, vol. 37, no. 27, pp. 8107–8114, 2021.
- [73] S. Basak, J. Nanda, and A. Banerjee, A new aromatic amino acid based organogel for oil spill recovery, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 23, pp. 11658–11664, 2012.
- [74] S. Mondal, P. Bairi, S. Das, and A. K. Nandi, Phase selective organogel from an imine based gelator for use in oil spill recovery, *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 1, pp. 381–392, 2019.
- [75] H. Ghasemzadeh, M. Dargahi, G. Eyvazi, and B. V. Farahani, Nanomagnetic Organogel Based on Dodecyl Methacrylate for Absorption and Removal of Organic Solvents, *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*, vol. 37, no. 5, pp. 444–450, 2019.
- [76] B. Eftekhari-Sis, A. Bagheri, H. Younesi Araghi, A. Akbari, and M. F. Paige, Supramolecular self-assembly of oleylamide into organogels and hydrogels: a simple approach in phase selective gelation of oil spills, *Soft Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 55–66, 2020.
- [77] J. Li, Y. Huo, and H. Zeng, Polar Solvent-Induced Unprecedented Supergelation of (Un)Weathered Crude Oils at Room Temperature, *Langmuir*, vol. 34, no. 27, pp. 8058–8064, 2018.
- [78] B. Zhang, S. Chen, H. Luo, B. Zhang, F. Wang, and J. Song, Porous amorphous powder form phase-selective organogelator for rapid recovery of leaked aromatics and spilled oils, *J. Hazard. Mater.*, vol. 384, 2019.
- [79] E. Wolok, J. Barafi, N. Joshi, R. Girimonte, and S. Chakraborty, Study of bio-materials for removal of the oil spill, *Arab. J. Geosci.*, vol. 13, no. 23, 2020.
- [80] X. Cai and Q. Zhao, A mini review: supramolecular gels based on calix[4]arene derivatives, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 99, no. 1–2, pp. 13–22, 2021.
- [81] M. Zainuri, W. Dini Putri, and A. S. Bintoro, Hydrophobicity of tetraethyl-orthosilicate-derived silica coating at various concentrations, in *Journal of Physics:*

- Conference Series, vol. 1951, no. 1, 2021.
- [82] J. I. Lozano-Navarro et al., Chitosan-starch films modified with natural extracts to remove heavy oil from water, *Water (Switzerland)*, vol. 12, no. 1, 2020.
- [83] B. Bai et al., Exploring the difference in xerogels and organogels through in situ observation Subject Category : Subject Areas : Authors for correspondence :, *R. Soc. Open Sci.*, 2018.
- [84] J. M. Guenet, Physical aspects of organogelation: A point of view, *Gels*, vol. 7, no. 2, 2021.
- [85] S. Ghosh, V. K. Praveen, and A. Ajayaghosh, The Chemistry and Applications of π - Gels, *Annu. Rev. of Materials Res.*, vol. 46, pp. 235–262, 2016.
- [86] G. S. Thool et al., Highly Directional 1D Supramolecular Assembly of New Diketopyrrolopyrrole-Based Gel for Organic Solar Cell Applications, *Langmuir*, vol. 32, no. 17, pp. 4346–4351, 2016.
- [87] S. Sao, I. Mukherjee, P. De, and D. Chaudhuri, Encapsulation induced aggregation: a self-assembly strategy for weakly π -stacking chromophores, *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 28, pp. 3994–3997, 2017.
- [88] C. D. Jones and J. W. Steed, Gels with sense: Supramolecular materials that respond to heat, light and sound, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 23, pp. 6546–6596, 2016.
- [89] S. Barbut, J. Wood, and A. Marangoni, Quality effects of using organogels in breakfast sausage, *Meat Sci.*, vol. 122, pp. 84–89, 2016.
- [90] Rajkamal, N. P. Pathak, D. Chatterjee, A. Paul, and S. Yadav, Arabinose based gelators: Rheological characterization of the gels and phase selective organogelation of crude-oil, *RSC Adv.*, 2016.
- [91] M. B. Smith, *Organic Chemistry*. CRC Press, 2016.
- [92] C. S. Diercks, M. J. Kalmutzki, and O. M. Yaghi, Covalent organic frameworks - Organic chemistry beyond the molecule, *Molecules*, vol. 22, no. 9. MDPI AG, 2017.
- [93] M. Sakamoto and H. Uekusa, *Advances in Organic Crystal Chemistry*. Springer Singapore, 2020.
- [94] C. G. Brittain, Using Melting Point to Determine Purity of Crystalline Solids, *Univ. Rhode Isl.*, pp. 1–2, 2009.

- [95] C. S. K. Reddy, K. K. A. Khan, and C. Nagaraja, A Review on the Determination of Melting Point Measurement System, *Int. J. Adv. Res. Electr. Electron. Instrum. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 975–979, 2016.
- [96] L. Zeng, X. Lin, P. Li, F. Q. Liu, H. Guo, and W. H. Li, Recent advances of organogels: from fabrications and functions to applications, *Progress in Organic Coatings*, vol. 159. Elsevier B.V., 2021.
- [97] V. Mlynárik, Introduction to nuclear magnetic resonance, *Analytical Biochemistry*, vol. 529. Academic Press Inc., pp. 4–9, 2017.
- [98] R. K. Mishra, J. Cherusseri, A. Bishnoi, and S. Thomas, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, vol. 2, Elsevier, pp. 369–415, 2017.
- [99] L. Vazquez and G. Misra, Nuclear magnetic resonance, in *Data Processing Handbook for Complex Biological Data Sources*, Elsevier, pp. 53–76, 2019.
- [100] J. D. Martin, Nuclear magnetic resonance spectroscopy, in *Between Making And Knowing: Tools In The History Of Materials Research*, World Scientific Publishing Co., pp. 561–569, 2020.
- [101] A. B. D. Nandiyanto, R. Oktiani, and R. Ragadhita, How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material, *Indones. J. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 97–118, 2019.
- [102] W. Ji et al., Deciphering the structure-property relationship in coumarin-based supramolecular organogel materials, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 597, no. March, p. 124744, 2020.
- [103] F. R. Lupi, V. Greco, N. Baldino, B. de Cindio, P. Fischer, and D. Gabriele, The effects of intermolecular interactions on the physical properties of organogels in edible oils, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 483, pp. 154–164, 2016.
- [104] A. Fameau and M. A. Rogers, The curious case of 12-hydroxystearic acid — the Dr . Jekyll & Mr . Hyde of molecular gelators, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 45, pp. 68–82, 2020.
- [105] H. Yian, A. De Leon, K. Pangilinan, and R. Advincula, Superoleophilic and under-oil superhydrophobic organogel coatings for oil and water separation, *Prog. Org.*

- Coatings, vol. 115, pp. 122–129, 2018.
- [106] T. Zhang, C. Zhang, X. Che, B. Bai, M. Li, and H. Wang, Benzohydrazide Derivatives: Gelation and Application in Oil Spill Recovery, *Chem. Res. Chinese Univ.*, vol. 35, no. 5, pp. 874–878, 2019.
- [107] E. R. Draper and D. J. Adams, Controlling the Assembly and Properties of Low-Molecular-Weight Hydrogelators, *Langmuir*, vol. 35, pp. 6506–6521, 2019.
- [108] H. Bindu and A. Palanisamy, Bio-based castor oil organogels and investigations on their anion-tuning properties, *Colloid Polym. Sci.*, vol. 297, no. 11–12, pp. 1411–1421, 2019.
- [109] S. Kanazawa et al., Self-Assembly of Surfactin into Nanofibers with Hydrophilic Channels in Nonpolar Organic Media, *Langmuir*, vol. 36, no. 26, pp. 7627–7633, 2020.
- [110] Y. Lan, M. G. Corradini, R. G. Weiss, S. R. Raghavan, and M. A. Rogers, To gel or not to gel: correlating molecular gelation with solvent parameters, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 17, 2015.
- [111] J. K. Gupta, D. J. Adams, and N. G. Berry, Will it gel? Successful computational prediction of peptide gelators using physicochemical properties and molecular fingerprints, *Chem. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 4713–4719, 2016.
- [112] D. R. Nunes et al., Organogel Formation Rationalized by Hansen Solubility Parameters: Shift of the Gelation Sphere with the Gelator Structure,” *Langmuir*, vol. 35, pp. 7970–7977, 2019.
- [113] J. ichi Kadokawa, N. Ohyama, S. Idenoue, and K. Yamamoto, Facile production of cellulosic organic solutions and organogels from ionic liquid media, *Colloid Polym. Sci.*, vol. 298, no. 8, pp. 1129–1134, 2020.
- [114] S. Das and S. Roy, 6-Acylamino Nicotinic Acid-Based Hydrogelators Applicable in Phase Selective Gelation, Reproducible Mat Formation and Toxic Dye Removal, *Chem. Pap.*, vol. 74, no. 12, pp. 4267–4282, 2020.
- [115] H. Sawalha, P. Venema, A. Bot, E. Flöter, Y. Lan, and E. van der Linden, Effects of Oil Type on Sterol-Based Organogels and Emulsions, *Food Biophys.*, vol. 16, pp. 109–118, 2020.

- [116] C. Zeng, Z. Wan, H. Xia, H. Zhao, and S. Guo, Structure and Properties of Organogels Developed by Diosgenin in Canola Oil, *Food Biophys.*, vol. 15, pp. 452–462, 2020.
- [117] M. Aguilar-Zárate, A. De la Peña-Gil, F. M. Álvarez-Mitre, M. A. Charó-Alonso, and J. F. Toro-Vazquez, Vegetable and Mineral Oil Organogels Based on Monoglyceride and Lecithin Mixtures, *Food Biophys.*, vol. 14, no. 3, pp. 326–345, 2019.
- [118] P. Lv, S. Yang, and P. C. Ma, Bio-based oil gelling agent for effective removal of oil spills from the surface of water, *Mater. Chem. Front.*, vol. 2, no. 10, pp. 1784–1790, 2018.
- [119] J. Li, M. Liu, Y. Huo, and H. Zeng, DMSO-accelerated rapid gelation of crude oils at room temperature, *Supramol. Chem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1011–1016, 2018.
- [120] E. Christ et al., Origin of Invariant Gel Melting Temperatures in the c-T Phase Diagram of an Organogel, *Langmuir*, vol. 32, no. 19, pp. 4975–4982, May 2016.
- [121] E. R. Draper and D. J. Adams, How should multicomponent supramolecular gels be characterised?, *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 10. Royal Society of Chemistry, pp. 3395–3405, 2018.
- [122] N. R. Ávila-Rovelo and A. Ruiz-Carretero, Recent Progress in Hydrogen-Bonded π -Conjugated Systems Displaying J-Type Aggregates, *Org. Mater.*, vol. 02, pp. 047–063, 2020.
- [123] S. Zapién-Castillo et al., Recovery of Fuels Using the Supramolecular Gelation Ability of a Hydroxybenzoic Acid Bisamide Derivative, *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 232, no. 39, 2021.
- [124] C. D. Jones, S. R. Kennedy, M. Walker, D. S. Yufit, and J. W. Steed, Scrolling of Supramolecular Lamellae in the Hierarchical Self-Assembly of Fibrous Gels, *Chem*, vol. 3, no. 4, pp. 603–628, 2017.
- [125] N. Díaz F. Simon, M. Shmutz, and P. Mésini Self-assembled diamide nanotubes in organic solvents., *Angew. Chemie-International Ed.*, vol. 44, no. 21, pp. 3260–3264, 2005.

ANEXOS

ANEXO.1

1.1 Aplicación directa de gelador en crudo.

Se reporta el análisis de varianza y desviación estándar del porcentaje de remoción de crudo con gelador 1₁₂ en polvo y en xerogel, en la Tabla A.

Tabla A.1 Análisis estadístico de la recuperación de crudo con gelador 1₁₂.

Aplicación	Crudo separado (%)	Varianza	Desviación estándar
Polvo 1 ₁₂	43	0.000015	0.0038
Xerogel 1 ₁₂	18	0.00016	0.012

1.2 Impregnación de papel filtro con gelador.

Se reporta el análisis de varianza y desviación estándar del porcentaje de impregnación con gelador 1₁₂ en los diferentes solventes estudiados, en la Tabla A.

Tabla A.2 Análisis estadístico de la impregnación de gelador 1₁₂ en FIG.

Solvente	1₁₂ en FIG (%)	Varianza	Desviación estándar
Metanol	31.4	0.0044	0.0636
Etanol	34.7	0.0021	0.0456
Diclorometano	86.4	0.00019	0.0138

1.3 Remoción de petróleo con papel filtro impregnado con gelador.

Se reporta el análisis de varianza y desviación estándar del estudio de absorción-eliminación de humedad relativa, en la Tabla A.

Tabla A.3 Análisis estadístico de la absorción-eliminación de humedad relativa.

Humedad absorbida (%)	Varianza	Desviación estándar	Humedad eliminada (%)	Varianza	Desviación estándar
2.30	0.0001	0.0917	2.24	0.00014	0.12

Se reporta el análisis de varianza y desviación estándar del estudio de absorción-eliminación de agua, en la Tabla A. Se reporta el análisis de varianza y desviación estándar de la remoción

de crudo con papel filtro sin tratamiento de inmersión en diclorometano (S/T) y de papel filtro con tratamiento de inmersión en diclorometano (C/T), en la Tabla A.

Tabla A.4 Estudio de absorción-eliminación de agua.

Agua absorbida (%)	Varianza	Desviación estándar	Agua eliminada (%)	Varianza	Desviación estándar
72.60	0.27	5.18	72.57	0.027	5.17

Tabla A.5 Remoción de crudo con PF sin impregnación.

Muestra	Crudo sorbido (%)	Varianza	Desviación estándar	Capacidad de retención (mg/mg)	Varianza	Desviación estándar
S/T	11.60	0.05	2.14	0.06	0.0003	0.02
C/T	12.40	0.03	1.64	0.07	0.0005	0.02

S/T = sin tratamiento, C/T = con tratamiento, PF = papel filtro.

Se reporta el análisis de varianza y desviación estándar del estudio de impregnación de 1₁₂ a diferentes concentraciones, en la Tabla A.

Tabla A.6 Impregnación de 1₁₂ en PIG a diferente concentración.

1₁₂ (mg)	Gelador impregnado (%)	Gelador no impregnado (%)	Varianza	Desviación estándar
60	96.5	3.5	0.08	2.9
50	95.2	4.8	0.15	3.9
40	96.2	3.8	0.06	2.4
30	93.7	6.3	0.15	3.9
20	90.7	9.3	0.351	5.9
10	90.9	9.1	0.11	3.3
9	94.8	5.2	0.004	1.0
8	95	5	0.015	1.2
7	94.2	5.8	0.02	1.4
6	95	5	0.02	1.6
5	94.6	5.4	0.05	2.3
4	93.3	6.7	0.02	1.4
3	92.8	7.2	0.11	3.3
2	91.1	8.9	0.005	1.2
1	91.8	8.2	0.001	1.3

Se reporta el análisis de varianza y desviación estándar del estudio de remoción de crudo con FIG a diferentes concentraciones, en la Tabla A.

Tabla A.7 Remoción de crudo con FIG de diferente concentración de gelador.

112 (mg)	Crudo sorbido (%)	Crudo remanente (%)	Varianza	Desviación estándar
60	92.1	7.9	0.005	1.3
50	91.9	8.1	0.04	2.2
40	91.7	8.3	0.01	1.2
30	91.3	8.7	0.002	1.4
20	90.9	9.1	0.05	2.25
10	90.8	9.2	0.002	1.4
9	91.1	8.9	0.001	1.3
8	90.8	9.2	0.003	1.1
7	90.6	9.4	0.007	1.4
6	91.1	8.9	0.004	1.3
5	90.9	9.1	0.005	1.3
4	82.5	17.5	0.03	1.7
3	73.9	26.1	0.004	2.3
2	62.1	37.9	0.005	2.3
1	54.6	45.4	0.004	1.4

ANEXO.2

Participaciones en congresos.

11° Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria A.C.



5° Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental, Escuela Internacional de RMN.



ANEXO.2

Publicaciones.

Sosa-Sevilla, J.E., Brachetti-Sibaja, S.B., Pérez-Sánchez, J.F. Lozano-Navarro, J.I., Díaz-Zavala, N.P. Alkoxybenzoate Derivatives: Design and Gelation Effect on Organic Solvents, Fuels, and Oils. *Water Air Soil Pollut* 232, 239 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05194-0>.

Water Air Soil Pollut (2021) 232:239
<https://doi.org/10.1007/s11270-021-05194-0>



Alkoxybenzoate Derivatives: Design and Gelation Effect on Organic Solvents, Fuels, and Oils

Jaime E. Sosa-Sevilla · Silvia B. Brachetti-Sibaja ·
Josué F. Pérez-Sánchez · Jessica I. Lozano-Navarro ·
Nancy P. Díaz-Zavala

Received: 29 March 2021 / Accepted: 19 May 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2021

Abstract A family of alkoxybenzoate derivatives was synthesized and were found to selectivity congeal protic/aprotic polar solvents, gasoline, and oils over water; therefore, these organogelators could be used in water remediation as removal agents of fuels and oils. Due to their thermoreversibility, they can be easily separated from the mixtures and be reused; being good candidates for fuel recovery. The π - π stacking interactions were evaluated to establish a relationship between their chemical structure and the gelation process through UV-vis spectroscopy; the

three-dimensional network was studied with polarized optical microscopy (POM) and scanning electron microscopy (SEM). It was found that the aromatic ring acts as a stacking unit due to the π - π interactions; the ester group provides a source of dipole-dipole interactions; and the alkyl chains in the ether group showed a significant influence in gelation with the increase of carbon atoms, which increases the effect of nonpolar dispersion interactions.

Keywords Phase-selective organogelators · Thermoreversibility · Benzoate derivatives · Fuel and oil gelation · Water remediation

J. E. Sosa-Sevilla · S. B. Brachetti-Sibaja ·
N. P. Díaz-Zavala (✉)
Centro de Investigación en Petroquímica, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Prolongación Bahía de Aldair, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Ave. De las Bahías, Tamaulipas 89600 Altamira, México

1 Introduction

Low molecular weight organogelators (LMWO) are supramolecular materials with a molecular weight equal or lower than 3000 Da. These compounds self