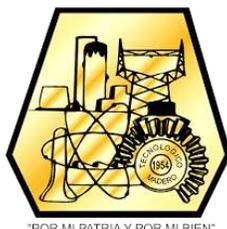




EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



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



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

ESTUDIO DE ORGANOGELAS AMIDA COMO AGENTES DE ABSORCIÓN DE COLORANTES

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

Presenta
Ing. Verónica Margarita Álvarez Mártir
G13070583
No. CVU de CONACYT 1152819

Director de Tesis
Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala
No. CVU de CONACYT 40426

Co-director de Tesis
Dr. Samuel Zapién Castillo

Ciudad Madero, Tamaulipas, 14/noviembre/2023

Oficio No.: U.132/2023

Asunto: Autorización de impresión de tesis

C. VERÓNICA MARGARITA ÁLVAREZ MARTIR
No. DE CONTROL G13070583
P R E S E N T E

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

“ESTUDIO DE ORGANOGELAS AMIDA COMO AGENTES DE ABSORCIÓN DE COLORANTES”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SECRETARIO:	DR. SAMUEL ZAPIÉN CASTILLO
VOCAL:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
DIRECTOR DE TESIS:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
CO-DIRECTOR:	DR. SAMUEL ZAPIÉN CASTILLO

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

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"



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



c.c.p.- Archivo
MACG 'NPDZ'



Agradecimientos

Doy gracias a Dios primeramente por concederme la posibilidad de continuar con mi crecimiento profesional. Agradeciendo profundamente a mi esposo Dagoberto y a mi hijo Santiago, por la paciencia, el amor y el apoyo brindado para que pudiese culminar la maestría.

Así como también agradezco a mis padres quienes cuya formación refleja el siempre supérame, cumplir mis objetivos, jamás rendirme y el ser agradecida por las bendiciones que Dios me ha brindado a lo largo de la vida tanto en lo profesional como en lo personal.

Agradezco sinceramente toda la ayuda, el amor y el compañerismo que mis amigos me han brindado a lo largo de mi desarrollo profesional. Agradezco a mi asesora, la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala, ya que, gracias a su sabiduría, dirección y apoyo, tanto como maestra, coordinadora y asesora pude desarrollar este trabajo de investigación, así como a mi co-asesor el Dr. Samuel Zapién Castillo, y a mi comité tutorial compuesto por el Dr. José Luis Rivera Armenta quien siempre me apoyó con los análisis de FTIR, conocimientos y observaciones para la culminación de este proyecto, a la Dra. Adriana Isabel Reyes de la Torre por ser mi tutora en el seguimiento académico y sus recomendaciones, a cada uno de ustedes gracias infinitas.

Agradecimiento sincero a todos los catedráticos que me han impartido clases en licenciatura y maestría puesto que con sus conocimientos brindados han contribuido en mi proceso de obtención del título de Maestra en Ciencias en Ingeniería Química.

Finalmente, quiero expresar mi agradecimiento al programa del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (Conahcyt) por el financiamiento de la Beca No. 802923, gracias a esta beca pude ser parte del programa de Maestría de Ciencias en Ingeniería Química.

Resumen

Al hablar del tema de contaminación, se puede resaltar la generada por las industrias, las cuales contienen distintos contaminantes, los cuales son emanados al agua en gran medida. Entre estos se encuentran los colorantes sintéticos, estos destacan por su alto vertimiento en aguas residuales. Dichos compuestos están diseñados para ser muy resistentes ante la degradación microbiana. Esto genera que sea difícil su remoción mediante los métodos convencionales, de las plantas dedicadas al tratamiento de aguas residuales.

Actualmente existe un profundo interés en los geles supramoleculares, ya que son capaces de remover diversos colorantes del medio acuoso, debido a las propiedades que presentan.

Este trabajo estudia la remoción de colorante en agua contaminada, concretamente se centra en el colorante cristal violeta, haciendo uso de organogeladores, con longitud alquílica fija en el grupo amida y un grupo funcional éster de donde se varió la longitud a 4, 5, 6 y 8 carbonos.

Se sintetizó el precursor bromoamida, primeramente, así como los organogeladores de tipo amida, partiendo del reactivo 4-hidroxibenzoato del n-alquilo, mediante la síntesis de Williamson; posteriormente se hicieron las caracterizaciones respectivas, como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono, para corroborar las estructuras de las moléculas sintetizadas se procedió a realizar las pruebas de gelificación, en donde se emplearon tres tipos de solventes y donde se determinó la concentración de gelificación crítica.

De igual manera se realizó la síntesis de los organogeladores de tipo bisamidas mediante esterificación y transesterificación partiendo del reactivo 3, 5-dihidroxibenzoato de n-alquilo, sin embargo, no se logró un buen resultado respecto a la obtención de las bisamidas, ya que los análisis de la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier así lo indicaron.

Para corroborar mediante un análisis simultáneo los elementos presentes como: carbono, hidrógeno y nitrógeno, se empleó el análisis elemental.

La técnica de criofractura fue utilizada para reconocer el orden y la morfología microestructural de los organogeles obtenidos. Asimismo, se empleó la técnica de Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier a temperatura variable, la cual logró identificar las interacciones que rigen el autoensamblaje de los arreglos que tienen los organogeles.

Se evaluaron los rendimientos de cada compuesto, así como su temperatura de fusión; se manejó la Espectroscopia Ultravioleta-Visible, en una escala de tiempo de 40 minutos por compuesto, así como también con diversas alícuotas que iban de 1 a 5 ppm, esto se hizo con la finalidad de percibir la remoción del colorante cristal violeta del agua, en una escala de tiempo y concentración, derivado de esto se obtuvo un porcentaje de remoción individual del 97% para HUB4 y HUB6 respectivamente y del 98% para HUB5 y HUB8, logrando un porcentaje promedio de la remoción del colorante cristal violeta, para los cuatro organogeladores de tipo amida del 97.96%

Abstract

When talking about the issue of pollution, we can highlight the pollution generated by industries, which contain different pollutants, which are largely released into the water. Among these are synthetic dyes, these stand out for their high discharge into wastewater. These compounds are designed to be very resistant to microbial degradation. This makes it difficult to remove them by conventional methods from plants dedicated to wastewater treatment.

Currently there is a deep interest in supramolecular gels, since they are capable of removing various dyes from the aqueous medium, due to the properties they present.

This work studies the removal of dye in contaminated water, specifically it focuses on the crystal violet dye, using organogelators, with a fixed alkyl length in the amide group and an ester functional group of which the length was varied to 4, 5, 6 and 8 carbons.

The bromoamide precursor was synthesized, first, as well as the amide-type organogelators, starting from the n-alkyl 4-hydroxybenzoate reagent, through the Williamson synthesis; Subsequently, the respective characterizations were carried out, such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance of hydrogen and carbon. To corroborate the structures of the synthesized molecules, gelation tests were carried out, where three types of solvents were used and where the critical gelation concentration was determined.

In the same way, the synthesis of bisamide-type organogelators was carried out through esterification and transesterification starting from the reagent 3,5-dihydroxybenzoate of the n-alkyl, however, a good result was not achieved with respect to obtaining the bisamides, since the analyzes of Fourier Transform Infrared Spectroscopy indicated this.

To corroborate through a simultaneous analysis the elements present such as: carbon, hydrogen and nitrogen, elemental analysis was used.

The cryofracture technique was used to recognize the order and microstructural morphology of the organogels obtained. Likewise, the Fourier Transform Infrared Spectroscopy technique at variable temperature was used, which managed to identify the interactions that govern the self-assembly of the arrangements that the organogels have.

The yields of each compound were evaluated, as well as their melting temperature; Ultraviolet-Visible Spectroscopy was handled, on a time scale of 40 minutes per compound, as well as with various aliquots ranging from 1 to 5 ppm, this was done in order to perceive the removal of the crystal violet dye from the water, on a time and concentration scale, derived from this, an individual removal percentage of 97% for HUB4 and HUB6 respectively and 98% for HUB5 and HUB8 was obtained, achieving an average percentage of removal of the crystal violet dye, for the four 97.96% amide type organogelators.

Introducción

Actualmente, el desarrollo industrial apunta principalmente a cumplir con los estándares y las pautas de gestión de los flujos de desechos generados. Por lo tanto, existe la necesidad de manejar técnicas eficientes, rentables e innovadoras para la eliminación de estos, ya que la mayoría de ellos son altamente tóxicos. Existen muchos contaminantes que se liberan en los efluentes, como la materia orgánica persistente, hidrocarburos, antibióticos, disruptores endocrinos, metales pesados como: el plomo, el cadmio, el cromo, el mercurio, entre otros, así como los compuestos que generan una coloración en las aguas, como lo son los pigmentos y los colorantes ^[1].

Existen compuestos, que ocasionan la coloración de las aguas residuales, los cuales se dividen en dos categorías: naturales y sintéticos.

Los colorantes sintéticos, contienen diversas propiedades específicas y únicas como: una gran solubilidad, son resistentes al ataque de diferentes agentes químicos, persisten ante la luz solar, al contacto con el agua poseen alta duración, tonalidades brillantes en las superficies y su costo relativamente bajo ^[2].

Entre dichos colorantes sintéticos se halla el tinte o colorante cristal violeta en muy baja concentración, es sensible a reacciones de hidrólisis y oxidación, las cuales generan metabolitos dañinos en los mantos acuíferos, se emplea en diversos tipos de procesos como lo es tinción histológica, forense, agentes dermatológicos entre otros, puede causar diversas irritaciones oculares en humanos, es carcinógeno y mutágeno, tanto en animales y humanos ^[3-5].

Actualmente existen cuatro técnicas para el tratar las aguas residuales contaminadas, divididas en categorías físicas, químicas, biológicas e híbridas ^[6].

Los posibles materiales para tratar los contaminantes líquidos orgánicos incluyen adsorbentes, dispersantes químicos y bacterias de ingeniería ^[7,8] así como también existen diversos métodos como lo son por floculación, separación por membrana, ozonización, coagulación, intercambio iónico y electrólisis. Sin embargo, cabe recalcar que estos procesos varían en torno a su efectividad, costos e impactos ambientales.

Ante esta problemática el área de la química supramolecular, es de gran interés, especialmente el diseño de geles orgánicos u organogeladores que posean estas cualidades, estos han atraído cada vez más la atención, debido a que sus aplicaciones son viables en rubros como la recolección de contaminantes [9-11].

Los geles supramoleculares, son materiales blandos formados a través de diversas interacciones moleculares como lo son: enlaces hidrógeno, donador-aceptor, coordinación de iones metálicos e interacciones ácido-base, suministrando de esta manera la funcionalidad de los geles [12-14].

El objetivo de este trabajo es la elaboración de organogeladores que contienen cadenas de tipo éster y amida empleándolos como absorbentes para la remoción del colorante cristal violeta.

En el capítulo primero de esta investigación se encuentra el marco teórico, para mejor comprensión respecto al trabajo de investigación, así como también se muestran los antecedentes de los cuales se tomaron algunos de los datos para el diseño de experimentos respecto al colorante cristal violeta.

En el segundo capítulo muestra el procedimiento de las síntesis ejecutadas, las reacciones involucradas, y se explican las diversas caracterizaciones que se emplearon, sus condiciones de operación y equipos donde se realizaron.

En el tercer capítulo se discuten los resultados obtenidos de los diversos métodos de caracterización los cuales fueron: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , Microscopia Electrónica de Barrido por criofractura (FF-SEM), pruebas de gelificación del colorante cristal violeta, temperatura defusión, análisis elemental y espectrometría de masas. al finalizar se presenta el capítulo cuatro el cual contiene las conclusiones de los resultados conseguidos en este trabajo.

Índice general

Resumen	ii
Abstract	iv
1. Marco teórico	1
1.1 Geles	1
1.1.1 Clasificación de los geles	2
1.2 Organogelador	4
1.2.1 Red 3D en los organogeles	5
1.2.2 Función de los solventes en la gelificación	6
1.3 Cristal Violeta: Generalidades	6
1.3.1 Aplicaciones del colorante cristal violeta	7
1.3.2 Estructura del colorante cristal violeta	8
1.3.3 Contaminación del cristal violeta en aguas residuales	9
1.4 Antecedentes	10
2. Metodología	19
2.1 Síntesis de la bromoamida	20
2.2 Síntesis de compuestos de tipo amida	22
2.3 Síntesis de los compuestos de tipo bisamida	23
2.3.1 Transesterificación y Esterificación	24
2.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	25
2.5 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	26
2.6 Análisis Elemental	27
2.7 Espectrometría de masas	27
2.8 Temperatura de Fusión	28
2.9 Pruebas de gelificación	30
2.10 Pruebas de remoción del colorante Cristal Violeta en solución acuosa	31
2.11 Espectroscopía FTIR de Temperatura Variable	33
2.12 Criomicroscopía electrónica de barrido (Cryo SEM)	34
3. Resultados y Discusión	35
3.1 Rendimiento de los organogeladores de tipo amida	35
3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C	36
3.2.1 Espectroscopía RMN de ^1H	36

3.2.2 Espectroscopía RMN de ^{13}C	41
3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.4 Análisis Elemental	50
3.5 Espectrometría de masas	51
3.6 Temperatura de Fusión.....	53
3.7 Pruebas de gelificación.....	54
3.8 Identificación de interacciones π - π a través de Espectroscopía UV-Visible.....	58
3.9 Remoción del colorante Cristal Violeta en solución acuosa	61
3.10 Espectroscopía FTIR de temperatura variable	68
3.11 Criomicroscopía electrónica de barrido (Cryo SEM).....	71
4. Conclusiones y recomendaciones.....	73
Bibliografía.....	76

Índice de figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Clasificación de los geles.	2
1.2	Arreglo químico del cristal violeta.	9
1.3	Estructura de los dipéptidos anfifílicos empleados para la adsorción del colorante cristal violeta.	11
1.4	Estructura de los gelificantes peptídicos utilizados en este trabajo (Bn = CH ₂ Ph).	12
1.5	Estructura del organogelador aplicado para la adsorción de colorantes, donde n=2 (C6), n=4 (C8), n=6 (C10), n=8 (C12) y n=10 (C14).	14
1.6	Mecanismo sugerido para la preparación de hidrogel goma sanana (XG) / poli(N-vinil imidazol)(PVI).	15
1.7	Estructura del organogelador dipéptido aplicado para la absorción de colorantes.	16
1.8	Reacción de reticulación utilizando monómero a base de galactosa con reticulador de dimetacrilato de nometilenglicol.	17
1.9	Síntesis de monómero derivado del ácido glutámico (Glu-MAC) y organogel polimérico reticulado.	18
2.1	Representación de la reacción de la síntesis de N hexil,11-bromoundecamida.	21
2.2	Etapas de la síntesis de N hexil,11- bromoundecamida: (I) Reacción llevada a baño de hielo con atmósfera inerte de nitrógeno, (II) Separación de las fases, (III) Purificación del producto de la reacción en una columna de silica gel, (IV) producto derivado de la reacción de síntesis.	21
2.3	Síntesis de oligoamidas, donde R = C ₄ H ₁₀ , C ₅ H ₁₁ , C ₆ H ₁₃ y C ₈ H ₁₇ .	22
2.4	Etapas clave de la síntesis de compuestos amida: (I) atmósfera inerte, en baño de arena, donde se ejecutó la síntesis, (II) acidificación de la composición, (III) filtración de la mezcla y (IV) producto final.	23
2.5	Producto derivado de las síntesis de compuestos de tipo bisamida.	25
2.6	Determinación de puntos de fusión de los compuestos sintetizados, (I) muestra sólida (II) formación de las primeras gotas de líquido, (III) muestra líquida clara en su totalidad.	29
2.7	Etapas sobresalientes de las pruebas de gelificación, (I) baño de arena, (II) al diluirse la oligoamida se enfría a temperatura ambiente y (III)	31

técnica del vial invertido.

2.8	Pruebas de remoción del colorante cristal violeta, (I) alícuotas con colorante cristal violeta a diversas concentraciones (II) baño de arena, (III) al diluirse la oligoamida se enfría a temperatura ambiente.	33
3.1	Espectro ^1H RMN del compuesto HUB4	37
3.2	Espectro ^1H RMN del compuesto HUB5	38
3.3	Espectro ^1H RMN del compuesto HUB6	39
3.4	Espectro ^1H RMN del compuesto HUB8	40
3.5	Espectro ^{13}C RMN del compuesto HUB4	42
3.6	Espectro ^{13}C RMN del compuesto HUB5	43
3.7	Espectro ^{13}C RMN del compuesto HUB6	44
3.8	Espectro ^{13}C RMN del compuesto HUB8	45
3.9	Espectros FTIR de los compuestos (I) HUB 4, (II) HUB 5, (III) HUB 6 y (IV) HUB 8.	46
3.10	Espectros FTIR con ATR de los compuestos (I) HUB 4, (II) HUB 5, (III) HUB 6 y (IV) HUB 8.	49
3.11	Gráficas de los resultados de espectrometría de masas con los compuestos (I) HUB 4, (II) HUB 5, (III) HUB 6 y (IV) HUB 8, para identificar el ion molecular.	52
3.12	Resultados de la espectroscopia ultravioleta visible de soluciones en etanol, n-hexano (HEX), ciclohexano (CIC), y acetonitrilo (ACE) de (I) HUB4, (II) HUB5 (III) HUB6 y (IV) HUB8.	59
3.13	Espectros UV-vis de los compuestos HUB 4, 5, 6, y 8, a diversas concentraciones: (I) 1 ppm, (II) 2 ppm, (III) 3 ppm, (IV) 4 ppm y (V) 5 ppm	62
3.14	Espectros UV-vis de los compuestos HUB 4, 5, 6, y 8, a diferentes intervalos de tiempo: (I) HUB 4, (II) HUB 5, (III) HUB 6 y (IV) HUB 8	63
3.15	Curva de calibrado del colorante cristal violeta, con concentraciones de 1 a 5 ppm.	64
3.16	Gráficas del porcentaje de remoción individual de los compuestos: (I) HUB4, (II) HUB5, (III) HUB6 y (IV) HUB8 de la remoción del colorante cristal violeta.	65
3.17	Espectro FTIR a temperatura variable de la zona 3475 a 3200 cm^{-1} del compuesto HUB5.	68

3.18	Espectro FTIR a temperatura variable de la zona 1750 a 1500 cm^{-1} del compuesto HUB5.	70
3.19	Micrografía de FF-TEM de la red fibrilar tridimensional del organogel HUB5.	71

Índice de tablas

Tabla	Descripción	Página
1.1	Propiedades del colorante cristal violeta.	7
1.2	Categorización de trihalometanos conforme con su grupo cromóforo.	8
2.1	Identificación de nomenclatura, arreglo de las moléculas sintetizadas y el nombre sistemático IUPAC.	19
2.2	Longitud de onda para los diversos intervalos en el infrarrojo.	26
2.3	Condiciones de operación.	32
3.1	Rendimientos de las reacciones de los organogeladores de tipo amida respecto a la masa esperada	35
3.2	Desplazamientos Químicos (ppm) de los grupos funcionales del espectro ^1H RMN del compuesto HUB4.	37
3.3	Desplazamientos Químicos (ppm) de los grupos funcionales del espectro ^1H RMN del compuesto HUB5.	38
3.4	Desplazamientos Químicos (ppm) de los grupos funcionales del espectro ^1H RMN del compuesto HUB6.	39
3.5	Desplazamientos Químicos (ppm) de los grupos funcionales del espectro ^1H RMN del compuesto HUB8.	40
3.6	Comparativa del análisis elemental de los compuestos que fueron sintetizados, experimental vs teórico	50
3.7	Comparativa sobre la masa que fue calculada de los iones moleculares esperados y la masa encontrada en los espectros de los compuestos sintetizados.	52
3.8	Temperaturas de fusión de los compuestos sintetizados.	53
3.9	Porcentaje de CGC de la gelificación de los organogeles, donde G= gel y G* = gel a $T < 25\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura baja)	55
3.10	Constantes Dieléctricas (ϵ) de los solventes empleados en las pruebas de gelificación	56

3.11	Porcentaje promedio obtenido de la remoción del colorante cristal violeta de los compuestos sintetizados, a diferentes concentraciones.	65
3.12	Comparación de investigaciones en torno a la remoción del colorante cristal violeta	67

CAPÍTULO 1

1. Marco teórico

1.1 Geles

Para que una sustancia se pueda definir como gel, debe tener una estructura cuyas dimensiones sean macroscópicas y continuas. En reología, su comportamiento debe ser como el de un sólido. En los últimos años ha definido como gel a un sistema coloidal, que posee una apariencia sólida y que fluye al ser sometido relativamente a esfuerzos débiles.

Además, es conocido ampliamente, que los geles se pueden conseguir mediante las proteínas, los polímeros y los compuestos inorgánicos, sin embargo, se tiene poco conocimiento de la formación de los geles a partir los compuestos orgánicos, que son de peso molecular bajo, estos geles moleculares son llamados también LMOG, debido a sus siglas en el idioma inglés, Low Molecular Mass Organic Gelators.

Se tienen diversas coincidencias y divergencias entre los geles moleculares y los geles. Ambos geles tienen una red tridimensional continua, sin embargo, los geles moleculares, están sostenidos por los enlaces no covalentes y en caso contrario, en los geles, es mediante enlaces covalentes al igual existe una diferencia notoria entre ambos, puesto que los geles moleculares, conservan cierto tipo de particularidades fundamentales de las estructuras supramoleculares ^[15].

Los geles moleculares son definidos, como aquellos geles formados mediante moléculas orgánicas que tienen un bajo peso molecular estas moléculas, se auto ensamblan en agua o también en un disolvente orgánico, conllevando a la obtención de un polímero supramolecular, el cual responde a estímulos físicos y químicos.

Los polímeros supramoleculares que tienen naturaleza fibrilar resultan de la autoorganización de moléculas orgánicas simples; las interacciones no covalentes que

presentan como interacciones: π - π , C-H... π , CH...O, C-H...N, fuerzas de van der waals, enlace de puente de hidrógeno, etc., hacen que la estructura se mantenga.

De igual forma también se le reconoce con el nombre de nanogeles a los geles moleculares, debido a que esta clase de organogelantes auto ensamblados, poseen dimensiones en escala nanométrica, acentuando que la métrica nano es expresada como la milmillonésima fracción de la unidad (1×10^{-9} m) [16].

1.1.1 Clasificación de los geles

Pese a que no hay en existencia una clasificación global para el estudio de estos, los geles suelen organizarse ya sea según su origen, el medio en el que son generados, su constitución, entrecruzamientos o método de secado. En la figura 1.1, se muestra un diagrama con la clasificación de geles.

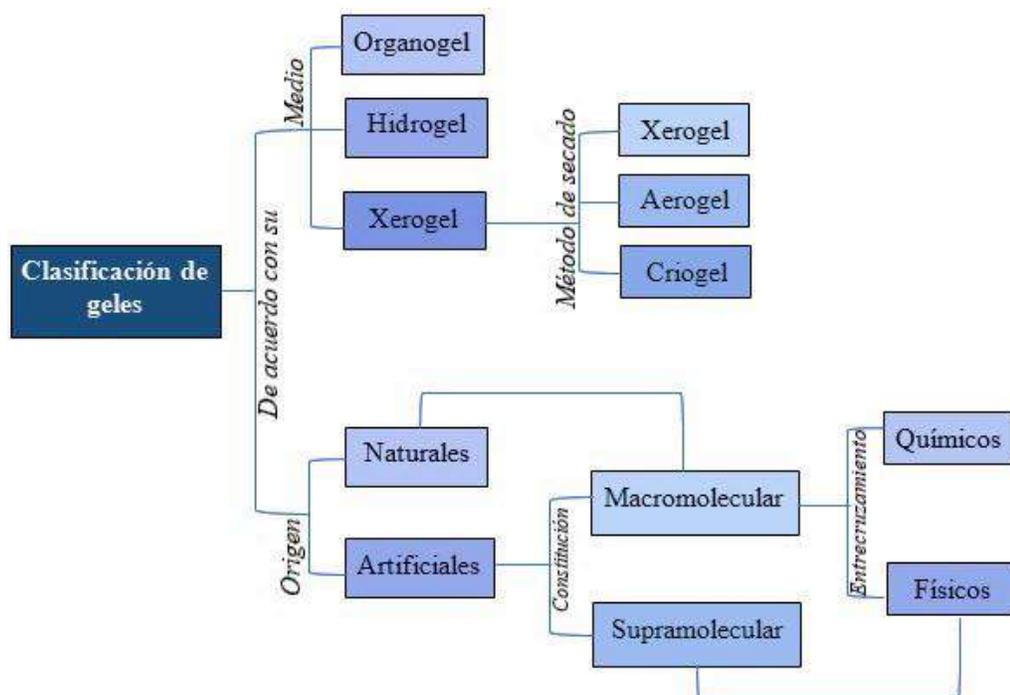


Figura 1.1. Clasificación de los geles [16].

En torno, a la clasificación de los geles de acuerdo con su origen, los geles se pueden dividir en naturales y artificiales; los geles naturales son en su generalidad macromoleculares, conformados por medio de interacciones no covalentes (puentes de hidrógeno), algunos ejemplos de estos son las gelatinas, el colágeno y el almidón. Estos son proteínas o aminoácidos conteniendo grupos carboxilo, hidroxilo y amino, son fuente de numerosos puentes de hidrógeno. Los geles artificiales se pueden dividir a su vez en macromoleculares y supramoleculares.

Los geles macromoleculares, llamados también poliméricos, son catalogados en químicos y físicos. Los organogeles químicos son dificultosos de disolver y térmicamente irreversibles, debido a sus fuertes enlaces covalentes, se cimentan con entrecruzamientos covalentes durante el proceso de gelificación. En este caso, los organogeles se preparan a partir de los polímeros reactivos, precursores y monómeros a través de procesos químicos, incluida la química de polímeros, reacciones de modificación o copolimerización, que atrapan el disolvente y forman organogeles ^[16,17].

A diferencia de los organogeles físicos, los cuales tienen fuerzas más débiles, tales como algunos entrecruzamientos físicos, por lo tanto, cuentan con reversibilidad. ^[16]. Además, los puntos de unión de entrecruzamiento se crean con las fuertes interacciones intermoleculares no covalentes, como los enlaces de hidrógeno, el apilamiento π - π , las fuerzas de van der Waals, las interacciones electrostáticas, de coordinación o incluso las fuerzas solvofóbicas ^[18,19].

Los geles supramoleculares, hacen referencia a aquellos que observan procesos de autoensamblaje molecular fuera de la molécula y que se basan en enlaces intermoleculares. Es este proceso permiten la organización de los componentes en patrones o estructuras que llevan las unidades base a supramoléculas. De esta manera estos geles se configuran en redes fibrilares autoensambladas, mediante de interacciones no covalentes (puentes de hidrógeno), interacciones π - π , interacciones de Van der Waals, entre otras ^[16,17].

También se puede clasificar a los geles, con base al tipo de medio en el cual se formó el gel, obteniendo hidrogeles, organogeles o xerogeles: los hidrogeles son un tipo de formulaciones de gel con disolventes a base de agua como una fase continua y son capaces de absorber grandes cantidades de agua o fluidos biológicos.

Al contrario de un organogel, que se adquiere cuando el medio de gelificación es un disolvente orgánico. La mayoría de los hidrogeles no son duraderos en condiciones secas debido a la importante evaporación de la fase continua en su estructura de red. Debido a esto, la mayoría de los hidrogeles solo son adecuados para servir en un ambiente húmedo o para emplearse por poco tiempo. Igualmente, el líquido (es decir, el agua) inmovilizada dentro del hidrogel puede congelarse a temperaturas bajo cero.

Al contrario de los organogeles estos se diferencian de los hidrogeles por adopción de líquidos de relleno orgánicos. Consiguientemente, existe una miríada de disolventes orgánicos de características y funciones específicas, incluidos varios disolventes orgánicos, minerales y aceites vegetales, los cuales podrían ser una opción disponible.

En relación a la formación de los xerogeles, esta se da cuando un gel en estado húmedo es sometido a algún proceso para retirar el solvente donde se gelificó, obteniendo un gel en estado seco de carácter regularmente semicristalino ^[16,17].

1.2 Organogelador

Los organogeladores son sistemas bi-continuos, compuestos de moléculas gelificantes a bajas concentraciones que inmovilizan un disolvente orgánico, pueden organizarse en dos grupos basados en el intervalo de peso molecular de las moléculas gelificantes como lo son los gelificantes orgánicos poliméricos (POG) u organogeladores de bajo peso molecular (LMOG). Los POG son gelificantes versátiles de alto peso molecular los cuales tienen la capacidad de gelificación en diversos tipos de disolventes orgánicos en bajas concentraciones.

El proceso gelificante sigue cambios conformacionales en la estructura polimérica mediante la adición de agentes reticulantes, mientras que los LMOG corresponden a compuestos de bajo peso molecular capaces de gelificar líquidos orgánicos formando una red tridimensional supramolecular. Los organogeles presentan propiedades viscoelásticas siguiendo generalmente el modelo de viscoelasticidad de Maxwell. En velocidades de corte más bajas, los organogeles se comportan como formulaciones sólidas y presentan enlaces cruzados físicos. En este punto, las moléculas organogeles comienzan su autoensamblaje para formar agregados sólidos atrapados en la red tridimensional. Estos sistemas dependen

de la consolidación de interacciones físicas intermoleculares para estabilizar toda la estructura.

A nivel atómico, la adición de agentes reticulantes hace que las moléculas se unan. Estas uniones están formadas por interacciones físicas supramoleculares no covalentes relativamente fuertes, como enlaces de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, apilamiento π - π , o incluso fuerzas solvofóbicas. Los LMOG forman la clase principal de organogelantes utilizados para producir organogeles físicos.

El autoensamblaje de LMOG a través de interacciones no covalentes admite la reversibilidad de la gelificación y confiere el notable comportamiento tixotrópico de estos geles. Los organogeles físicos se preparan principalmente mediante el método de calentamiento-enfriamiento, en el cual las moléculas del gelificante se disuelven en el disolvente orgánico.

La fase líquida resultante se agita y se calienta a 60-80 °C, incluso 100 °C, hasta obtener una mezcla transparente. Posteriormente la solución caliente se enfría a temperatura ambiente, para obtener dispersiones homogéneas en pocos minutos.

Los investigadores han puesto atención especial a los organogeles. ya que tienen diversas aplicaciones: como en las ciencias de los materiales, en cosmética, en soporte para la ingeniería de tejidos, como transporte para la liberación de fármacos, en ingeniería biomédica, en la remoción y la captura de contaminantes ambientales, purificación de agua contaminada con derrames de petróleo y solventes, tintes, metales pesados, aniones tóxicos, entre otros. Los organogeles brindan un eficaz campo para el estudio del fenómeno de auto ensamblado ^[20-22].

1.2.1 Red 3D en los organogeles

En la mayoría de los organogeles la formación de puntos de unión de entrecruzamiento y redes 3D son las claves para la gelificación exitosa.

La red 3D nace del supramolecular autoensamblaje del polímero y es capaz de atrapar un solvente. Los gelificadores logran autoensamblarse para constituir una red fibrosa 3D, que atrapa el solvente en la matriz, impidiendo el flujo de disolvente.

En otros términos, los organogeles se preparan mediante organogelificantes, que son moléculas de bajo peso molecular que se autoensamblan en algunos solventes orgánicos inmovilizándolos, formando la red 3D, dando lugar al organogel LMOG [23].

1.2.2 Función de los solventes en la gelificación

Igualmente, a parte de las redes 3D, se debe prestar una atención considerable al solvente orgánico para correlacionar con la capacidad de gelificación.

Actualmente, se han probado diversos tipos de solventes dependiendo tanto de la capacidad de los gelificantes orgánicos para gelificar en disolventes, así como también las propiedades del disolvente.

A temperatura ambiente, los gelificadores son insolubles en casi todos los solventes. Sin embargo, se disuelven al calentar, y gelificado al enfriar; por lo tanto, la gelificación es un proceso de equilibrio entre disoluto y precipitado de los disolventes dados.

La capacidad de formación de los geles depende de la compatibilidad del solvente con la red de sustrato. Una red de polímeros se origina en un buen solvente orgánico que tiene una alta afinidad por el polímero, formando un organogel lleno de líquido orgánico. Debido al líquido orgánico infiltrado en la red del polímero, los organogeles exhiben atributos similares a los líquidos, tales como mayor suavidad, extensibilidad y deformabilidad [17].

1.3 Cristal Violeta: Generalidades

El cristal violeta, nombrado igualmente violeta de genciana, violeta de metilo o cloruro de hexametil pararosnilina, es un conjunto de compuestos químicos manejados como colorantes orgánicos y sintéticos. Se produce manejando N,N-dimetilanilina como materia prima, seguida de condensación, adición, cloración entre otras reacciones.

Alternativamente, se logra sintetizar mediante la reacción entre la cetona de Michler y la reacción de N, N-dimetilanilina en presencia de oxiclورو de fósforo, seguida de una reacción azeotrópica con ácido clorhídrico ^[24].

Este colorante catiónico en su forma pura se observa como cristales azules verdosos que se funden a 137°C. Exhibe diversas características y propiedades físicas, las cuales se muestran en la tabla 1.1, se enuncian las propiedades del colorante cristal violeta:

Tabla 1.1. Propiedades del colorante cristal violeta ^[24].

Fórmula molecular	Peso molecular	Punto de fusión	Punto de ebullición	Densidad	Solubilidad	Reactividad
C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃	407.99 g/mol	205 °C	560.86 °C	1.19 g/cm ³ (20 °C)	Soluble en agua a 27 °C, 50 g/L	No tiene compatibilidad con agentes de oxidación alta

1.3.1 Aplicaciones del colorante cristal violeta

El colorante cristal violeta es de gran utilidad en varios campos de la ciencia ya que es utilizado de manera principal como tinte textil, así como auxiliar en la coloración de pinturas y tintas para impresión.

De igual manera, el violeta de metilo es empleado dentro de la química como indicador de pH en los intervalos de 0 hasta 1.8, manifestando una coloración amarilla en el extremo ácido y azul violeta en el alcalino (se encuentra como cristales puros para disolución o como papel de prueba pH). El cristal violeta personifica uno de los carbocationes más estables en disolventes acuosos y se emplea como colorante orgánico para aplicaciones industriales ^[25].

Por otro lado, en la medicina, el cristal violeta es reconocido con el nombre de violeta de genciana, el cual es un ingrediente activo de la tinción de Gram, empleado para la categorización de bacterias. No obstante, a pesar de usarlo como desinfectante externo, esta

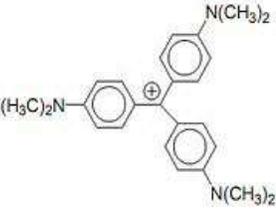
sustancia es bastante venenosa para la mayor parte de los animales, incluso los animales domésticos. En la rama de la física, el cristal violeta es manipulado como trazador fluorescente, fundamentalmente en experimentaciones sobre emisión de efectos de óptica no lineal, debido a su estructura multipolar.

En la ciencia de la biología, es un reactivo químico destacado ampliamente para probar si las bacterias son Gram-positivas o -negativas [25].

1.3.2 Estructura del colorante cristal violeta

Cada ejemplar de colorantes muestra particularidades físicas, biológicas y químicas diversas, atribuyéndole características recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente. En la tabla 1.2, se muestra el colorante cristal violeta perteneciente a la familia de trihalometanos.

1.2. Categorización de trihalometanos conforme con su grupo cromóforo [25].

Familia	Grupo cromóforo	Descripción	Ejemplo
Trihalometanos	Cation trifenilmetilo 	Poseen un conjunto cromóforo estabilizado mediante resonancia, son uno de los colorantes con mayor intensidad y brillantes que existen, sin embargo, exhiben poca solidez a la luz.	Cristal violeta 

El violeta de metilo posee dentro de su estructura química un conjunto trifenilmetano que es perjudicial por inhalación e ingestión al tener contacto con la piel. Para ejemplificar mejor su arreglo, en la figura 1.2, se muestra el arreglo químico del cristal violeta [25,26].

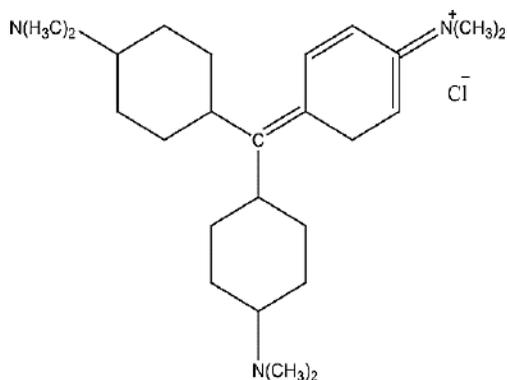


Figura 1.2. Arreglo químico del cristal violeta [25,26].

1.3.3 Contaminación del cristal violeta en aguas residuales

Los colorantes sintéticos que son desfogados a los mantos acuíferos, son un grave problema que perjudica al medio ambiente, ya que, este tipo de colorantes, no se puede eliminar fácilmente, con las técnicas convencionales actuales.

Anualmente el desfogue de colorantes a los cuerpos de agua, es de aproximadamente 0.7 millones de ton. Y de esta cantidad se estima un rango de entre 10 y 15% de los colorantes de triarilmetano, generando graves consecuencias ambientales y riesgos peligrosos para la salud humana, así como también para la flora y la fauna acuática, debido a que su toxicidad es muy alta.

El colorante cristal violeta tiene muchas contraindicaciones en cuanto a su uso, sin embargo, es considerablemente empleado. Existen antecedentes de la gravedad que genera exponerse al colorante violeta de metilo, que van desde daños en el tracto gastrointestinal, en la membrana mucosa, dificultades renales, insuficiencia respiratoria, ceguera permanente, hasta lesiones permanentes en la conjuntiva, y la córnea.

Actualmente en México, existen diversas Normas Oficiales Mexicanas (NOM), respecto a las descargas de las de aguas residuales industriales y municipales, las cuales son: NOM-003-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-001-SEMARNAT-1996, pese a la existencia de estas normas no existe una buena cobertura, para la eliminación de los contaminantes industriales, por parte de los sistemas de tratamientos de efluentes, ya

que mayormente no se logran cumplir los parámetros estipulados en las normas, y dependiendo de los diversos giros de las industrias, se arrojan e incorporan los contaminantes al agua, obteniendo de esta manera, una pérdida considerable del ecosistema marino.

Las técnicas actuales para el tratamiento de las aguas residuales respecto a los colorantes sintéticos poseen algunas ventajas, pero también diferentes limitaciones tanto económicas como técnicas ^[26].

Anteriormente se tienen antecedentes de publicaciones de trabajos de investigación, los cuales se ha experimentado con diferentes tipos de organogeladores con diversas estructuras químicas, para tratar el problema de aguas contaminadas.

Esta investigación se enfocará específicamente en el estudio potencial de organogeladores de tipo amida, para la remoción del colorante cristal violeta.

1.4 Antecedentes

Zapién y col. (2020) sintetizaron 3 monoamidas, las cuales denominaron OAM1, OAM3 y OAM4, estos compuestos fueron derivados del ácido hidroxibenzoico, los investigadores compararon a los organogeladores sintetizados, con un compuesto análogo nombrado OAM5 de tipo bisamida, se realizaron una serie de caracterizaciones, como: FTIR, espectrometría de masas, Espectroscopía Ultravioleta Visible, Resonancia Magnética Nuclear, análisis elemental, entre otras, en donde se emplearon estos compuestos para la remoción del colorante rojo de metilo en solución acuosa, sin embargo estipularon que los organogel obtenidos, no eran aptos para la remoción de dicho colorante, concluyendo de esta manera que se debe de desarrollar una carga superficial en torno a las partículas del organogel ^[27].

Montes y col. (2021) sintetizaron 4 organogeladores de tipo monoamida, los cuales denominaron OAM2, OAM5, OAM6 y OAM8, en donde hicieron variaciones respecto a la longitud de la cadena alquílica del grupo éster, realizaron una serie de caracterizaciones: Resonancia Magnética Nuclear de carbono e hidrógeno, pruebas reológicas, temperatura de fusión, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, diagramas de fase, pruebas de gelificación con una variedad de solventes, estas pruebas demostraron, una gelificación

efectiva en los solventes no polares, los organogeladores fueron sometidos a gelificación selectiva en H₂O-combustible, denotaron que la prolongación de la cadena que contiene al grupo éster, es relevante para que se lleve a cabo la separación del combustible, los investigadores lograron un porcentaje exitoso de remoción de combustible del 84% [28].

Kar y col. (2009) estudiaron un conjunto de ácidos carboxílicos basados en dipéptidos anfifílicos, los cuales gelifican selectivamente solventes orgánicos de sus mezclas con agua; los xerogeles preparados a partir de estos organogeles mostraron una adsorción dependiente del tiempo de colorantes como el cristal violeta. Para la adsorción de colorantes con xerogeles de ácidos, la máxima cantidad de colorante adsorbida fue tomando 1 ml de 0.1 mM de colorante en un tubo de muestra con 5 mg de xerogel.

Esta solución quedó durante 24 h a temperatura ambiente para adsorber el colorante. Al final la concentración de la solución del colorante fue determinada mediante Espectroscopia UV-vis.

Cuando la mezcla bifásica resultante se calentó suavemente, el ácido carboxílico libre gelificó la capa de tolueno con el atrapamiento simultáneo del colorante cristal violeta. Por lo tanto, el colorante se elimina casi por completo del medio acuoso en pocos minutos. Estos organogeles lograron adsorber el 97% del colorante cristal violeta, dentro de 24 h. en la figura 1.3, se observa la estructura de los dipéptidos sintetizados [29].

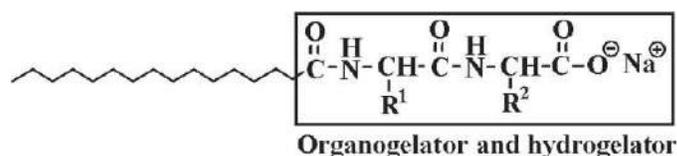


Figura 1.3. Estructura de los dipéptidos anfifílicos empleados para la adsorción del colorante cristal violeta [29].

Bachl y col. (2015) informaron sobre el descubrimiento de gelificación selectiva y cuantitativa de fases orgánicas usando gelificadores a base de tetrapéptidos, estos materiales también podrían usarse para la absorción de colorantes tóxicos de soluciones acuosas. Se sintetizaron tetrapéptidos, que llevaban un grupo sustituyente azobenceno de cadena lateral.

La presencia del cromóforo permitió la gelificación selectiva de una de las fases, a la misma concentración, que la concentración mínima de gelificación (MGC) necesaria para obtener los geles en fases orgánicas puras. En el caso de mezclas miscibles de aceite/ agua, se gelificó, dando como resultado la formación de cuasi-hidrogeles.

El proceso podría ampliarse y las fases orgánicas (por ejemplo, disolventes aromáticos, gasolina, combustible diésel) se recuperaron casi cuantitativamente después de un proceso de destilación simple, que también permitió la recuperación y reutilización del gelificador. Finalmente, estos gelificantes peptídicos podrían usarse para eliminar cuantitativamente los colorantes tóxicos de soluciones acuosas.

Se observó que el xerogel obtenido por liofilización del correspondiente organogel fue capaz de absorber el cristal violeta > 95%, dentro de las 6 h directamente de la solución acuosa, mientras que el péptido sintetizado necesitó un día para lograr el mismo resultado.

Este resultado lo pudieron explicar por la capacidad del péptido para formar agregados supramoleculares que es considerablemente obstaculizada en agua pura, mientras que el xerogel constituye una red hidrofóbica autoensamblada. En la figura 1.4, se visualizan los tetrapéptidos, que fueron sintetizados, los cuales llevaban un grupo sustituyente azobenceno de cadena lateral [30].

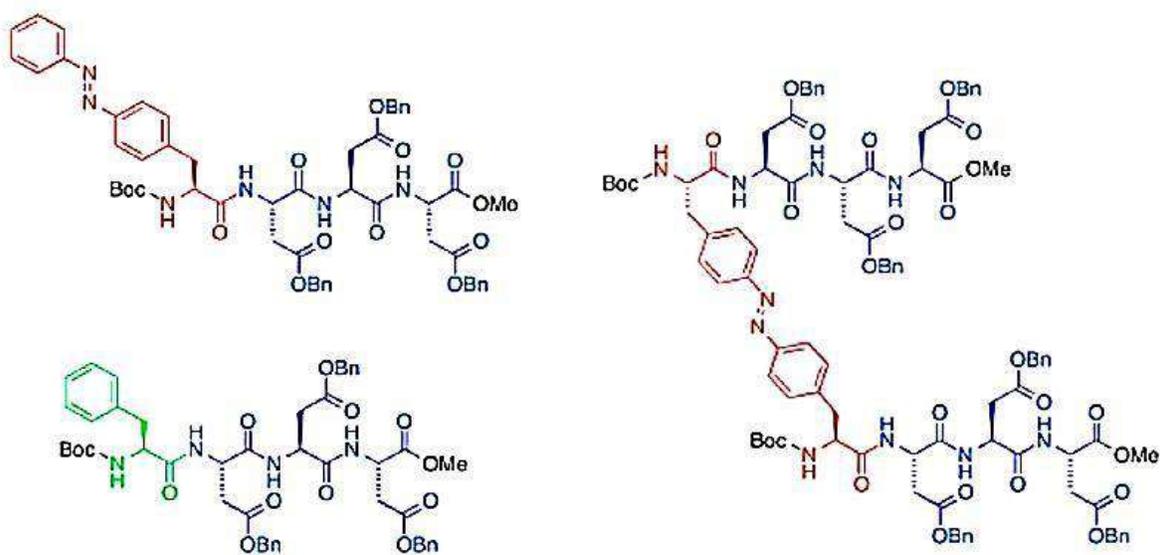


Figura 1.4. Estructura de los gelificantes peptídicos utilizados en este trabajo (Bn = CH₂Ph) [30].

Baddi y col. (2017) reportaron una gelificación estimulada por calor y ultrasonido, examinaron las propiedades de adsorción de colorantes y sintonización de aniones de una cadena de gelificantes de tipo bis(acil-semicarbazida), aromáticas que llevan un núcleo aromático y sustituyentes de cadena de alquilo de longitud variable.

Estos compuestos tienen grupos urea hidrofílicos, así como también largas cadenas alquílicas hidrofóbicas, que pueden adsorber moléculas de colorante de manera efectiva al atraparlas en su estructura de red 3D. Se encontró que estos organogeles adsorben eficientemente varios colorantes, como el cristal violeta y rodamina-B del agua, lo que ofrece posibilidades para tratar las aguas contaminadas, por lo cual se ejercieron pruebas de adsorción de estos colorantes utilizando organogeles preparados en butanol u octanol como solvente.

El gel sintetizado con butanol del gelificador $n=10$, adsorbió el colorante cristal violeta en 12 h, mientras que el colorante rodamina-B tardó 24 h en adsorberse.

La tasa de adsorción de colorantes puede ser diversa en diferentes solventes debido a que el cristal violeta y rodamina-B se propagan rápidamente en butanol ayudando así a una mejor adsorción por la red del gel. La adsorción de colorantes se controló registrando el espectro de ultra violeta visible, a intervalos regulares de tiempo. Se descubrió que la longitud de la cadena de alquilo desempeña un papel clave en la adsorción del colorante ya que los resultados emitidos señalan que el organogelador del compuesto de mayor longitud de cadena de alquilo sostuvo una alta adsorción ya que tiene más interacciones no covalentes.

Los investigadores observaron que la adsorción del colorante cristal violeta, aumentó gradualmente con el tiempo de contacto, a las 12 h alcanzó el 75 % y a las 24 h alcanzó una adsorción aproximadamente el 98.1 %. A continuación, en la figura 1.5. se muestra la estructura molecular del organogelador empleado ^[31].

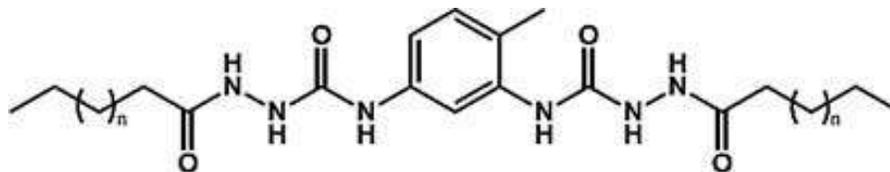


Figura 1.5. Estructura del organogelador aplicado para la adsorción de colorantes, donde $n=2$ (C6), $n=4$ (C8), $n=6$ (C10), $n=8$ (C12) y $n=10$ (C14) ^[31].

Mohamed y col. (2018) elaboraron un hidrogel de entrecruzamiento físico con excelente eficiencia de adsorción de colorante cristal violeta; el cual fue preparado con base en polímeros biodegradables, fue dilucidado con diferentes herramientas de análisis como; FTIR, XRD y FE-SEM. Con las siguientes condiciones: 30 mg de hidrogel, 50 ml de solución (pH 7) de 450 mg L^{-1} de colorante cristal violeta y temperatura $30 \text{ }^\circ\text{C}$. El hidrogel cargado con cristal violeta pudo ser exitosamente reciclado utilizando HCl a 0.1 M .

El hidrogel se pudo utilizar como adsorbente prometedor para la remoción de colorantes catiónicos tóxicos de las aguas contaminadas. La capacidad máxima de adsorción puede calcularse debido a diferentes interacciones de enlace, tales como; interacciones electrostáticas, de puente de hidrógeno y dipolo-dipolo entre moléculas de colorante catiónico cristal violeta y adsorbente aniónico.

Los autores prepararon una solución madre de 1000 mg L^{-1} con colorante cristal violeta posteriormente hicieron diluciones para los métodos de adsorción. Se estudiaron los efectos del pH en la eliminación del colorante cristal violeta sobre el intervalo de pH de 2–9. Se pudo ver que la eficiencia de adsorción del colorante se incrementó al aumentar el tiempo de contacto durante las primeras 6 h. Esto sugiere que una monocapa de moléculas de colorante se forma en la superficie del gel, alcanzando de esta manera un máximo de adsorción del 91%. En la figura 1.6, se observa el mecanismo de reacción para la elaboración del hidrogel ^[32].

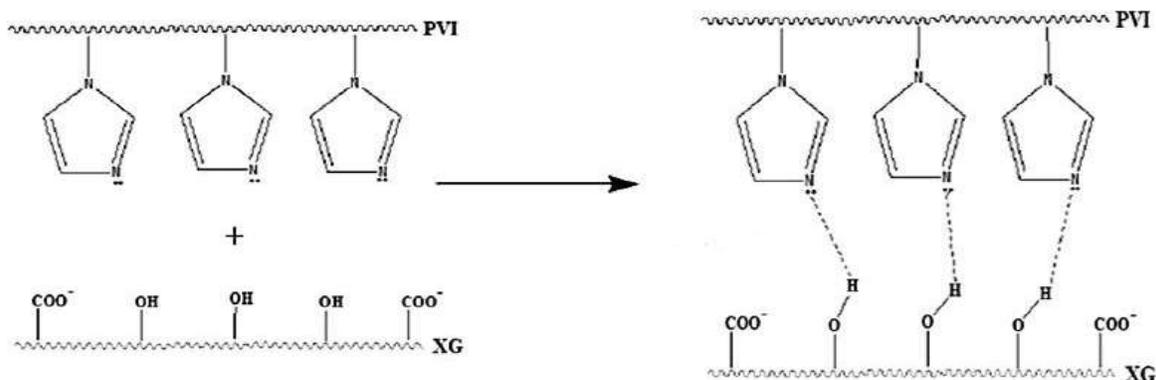


Figura 1.6. Mecanismo sugerido para la preparación de hidrogel goma xantana (XG) /poli (N-vinilimidazol) (PVI) ^[32].

Leena y col. (2019) sintetizaron 2 organogeladores dipéptidos los cuales poseían en su estructura el N-(tert-butoxicarbonilo)-L-fenilalanina-O-benzil-L-tirosina metil, con sustituyente pentafluoro.

Se investigó su capacidad de gelificación en diferentes sistemas de disolventes. Ambos geles obtenidos de estos dos sistemas de disolventes eran de naturaleza termorreversible, estos geles translúcidos tuvieron aplicación potencial para tratar las aguas residuales.

El gel obtenido a partir de dipéptidos con metanol-agua se utilizó para eliminar los colorantes tóxicos (rodamina B, negro eriocromo T y cristal violeta) del agua, también fue sometido a pruebas de gelificación en varios solventes que poseían diversas polaridades, logrando una gelificación en todos los solventes, particularmente en los polares, esto correspondió a que presentaban átomos de flúor, así como en algunos aromáticos y los hidrocarburos de cadena larga.

Para el análisis de las morfologías emplearon las caracterizaciones de TEM, AFM, mediante la espectroscopia ultravioleta-visible fue detectado el apilamiento π - π de los anillos aromáticos.

Se presenció que en 24 h se adsorbió el colorante cristal violeta al 90%; esto fue observado en las pruebas de Espectroscopia UV-Vis. En la figura 1.7, se visualizala estructura del organogelador sintetizado ^[33].

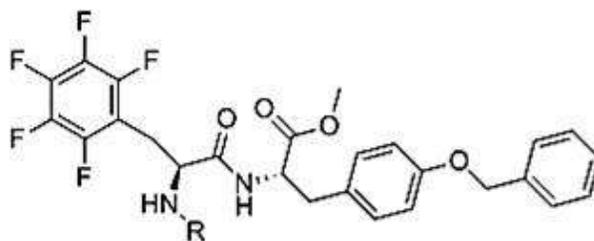


Figura 1.7. Estructura del organogelador dipéptido aplicado para la adsorción de colorantes ^[33].

Shubhra y col. (2020) utilizaron gelificadores de bajo peso molecular (LMWG) basados en dipéptidos para la remoción de colorantes tóxicos como el cristal violeta, rodamina 6G y azul de metileno del agua utilizando xerogeles preparados a partir de tolueno. Emplearon organogeles a base de poliacrilato, protegidos con isopropilideno y galactosa como grupo sustituyente.

La D-galactosa la obtuvieron mediante la polimerización por radicales libres de 6-O-metacriloil-1,2,3,4-di-O-isopropiliden-D-galactosa en presencia de dimetacrilato de nometilenglicol generando nuevos enlaces cruzados en polímeros, los cuales fueron nombrados como: OG10, OG15 y OG20.

En la figura 1.8, se puede observar la reacción de reticulación de los organogeles. Los estudios preliminares fueron llevados a cabo utilizando colorantes catiónicos. Las pruebas se realizaron con 10 mg de gel OG10 en 1.5 ml de solución colorante (0.0125 mg/ml) de Rodamina B, cristal violeta, azul de metileno y Rodamina B con naranja de metilo.

El color de todas las soluciones de colorante casi desapareció en 24 h. Las micrografías FE-SEM confirmaron la morfología porosa de todas las composiciones; el tamaño de los poros disminuyó con el incremento de la cantidad de reticulante debido al empaquetamiento más apretado de la red. El potencial zeta del polímero entrecruzado se midió como -5.53 mV, lo que sugiere la capacidad del material para adsorber colorantes catiónicos de forma selectiva.

El organogel OG10 mostró una adsorción significativa de colorantes catiónicos en rodamina B >95 %, cristal violeta >93 % y azul de metileno >70 %, así como la adsorción selectiva de rodamina B >90 % de una solución con rodamina B y naranja de metilo.

Además, se encuentra que el organogel OG10, pasa por una fase de

organogelificación selectiva a partir de mezclas de disolventes orgánico-acuosos. Estos organogeles porosos también resultaron adecuados para la eliminación selectiva de fases en disolventes orgánicos. En la figura 1.8, se puede observar la reacción de reticulación de los organogeles ^[34].



Figura 1.8. Reacción de reticulación utilizando monómero a base de galactosa con reticulador de dimetacrilato de dietilenglicol ^[34].

Sar y col. (2020) desarrollaron organogeles poliméricos reticulados derivados del ácido glutámico para adsorción de colorantes en medios acuosos, derivados del 2-(metacrilamida) pentanodioato de dimetilo (Glu-MAC), se realizó una polimerización utilizando el dimetacrilato de dietilenglicol como reticulante a través de la técnica de transferencia de cadena de fragmentación por adición reversible (RAFT) para sintetizar organogeles poliméricos reticulados con glutamato. Se comprobó que los geles a base de éster dimetílico de ácido glutámico son de interés, debido a la presencia de dos funcionalidades éster y una amina, que pueden implicar una interacción con moléculas de naturaleza catiónica. Trabajaron con tres organogeles denominados OG100, OG200 y OG300.

Las propiedades de adsorción en colorantes catiónicos de estos organogeles fueron investigadas utilizando diferentes soluciones acuosas de colorantes, como el cristal violeta, rodamina-B, verde de malaquita y uranina.

También observaron que el organogel OG300 contenía un diámetro de poro promedio más grande en comparación a OG200 y OG100. En consecuencia, el organogel OG300 pudo

adsorber tintes más eficientemente que OG200 y OG100, dependiendo del diámetro medio de los poros de los geles $OG100 < OG200 < OG300$.

Se estudió la eficiencia de adsorción de colorante con organogeles para diferentes tipos de colorantes, comparándolos con los espectros UV-visible de las soluciones de colorantes, antes y después de la adición del organogel. La eficacia de adsorción del colorante cristal violeta y verde malaquita fue de 99% y 97%, respectivamente. Mientras que en el de la rodamina-B y uranina fue de un 28% y 5%, respectivamente, el color no cambió significativamente en comparación con el verde malaquita y el cristal violeta después de 24 h.

La eficiencia de adsorción de colorantes verde malaquita y cristal violeta fue justificada por la interacción entre el carbonilo y grupo amida del esqueleto polimérico con los colorantes catiónicos ya que pueden participar en la interacción con la parte catiónica de las moléculas del colorante.

Además, con el aumento de la carga catiónica de los colorantes, la eficiencia de la adsorción en los geles aumenta. En la figura 1.9, se observa la síntesis y el organogel polimérico reticulado ^[35].

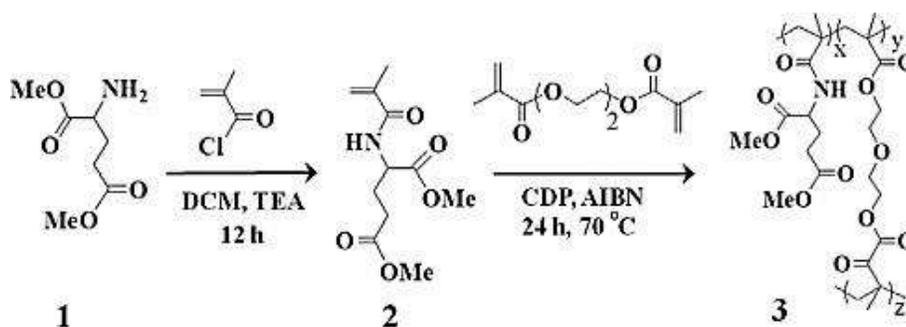


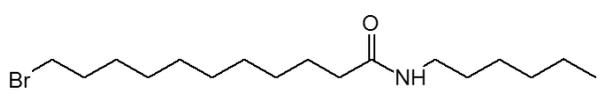
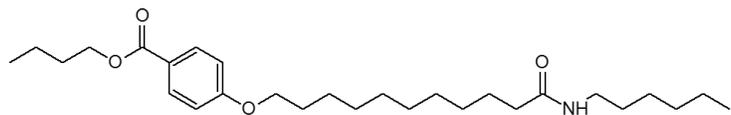
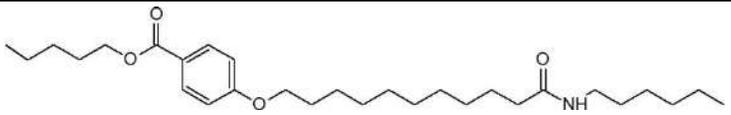
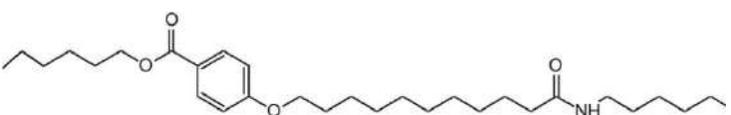
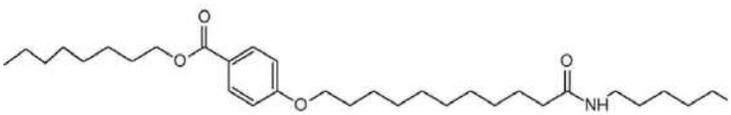
Figura 1.9. Síntesis de monómero derivado del ácido glutámico (Glu-MAC) y organogel polimérico reticulado ^[35].

CAPÍTULO 2

2. Metodología

A continuación, se enlistan en la tabla 2.1, con clave, nombre IUPAC y estructura, los compuestos sintetizados en este trabajo de investigación, los cuales fueron sintetizados mediante moléculas análogas, como el 4-hidroxibenzoato de n-alquilo, 11-bromo undecamida y el arreglo de la cadena de amida en el grupo hidroxilo, a través de la reacción de Williamson.

Tabla 2.1. Identificación de nomenclatura, arreglo de las moléculas sintetizadas y el nombre sistemático IUPAC.

Id	Arreglo	IUPAC
BA		<ul style="list-style-type: none"> • Bromoamida • N-hexil, 11-bromoundecamida
HUB4		<ul style="list-style-type: none"> • Oligoamida de butilo • Butil-4-(N-hexil, 11-oxaundecilcarbamoíl) benzoato
HUB5		<ul style="list-style-type: none"> • Oligoamida de pentilo • Pentil-4-(N-hexil, 11-oxaundecilcarbamoíl) benzoato
HUB6		<ul style="list-style-type: none"> • Oligoamida de hexilo • Hexil-4-(N-hexil, 11-oxaundecilcarbamoíl) benzoato
HUB8		<ul style="list-style-type: none"> • Oligoamida de octilo • Octil-4-(N-hexil, 11-oxaundecilcarbamoíl) benzoato

2.1 Síntesis de la bromoamida

A continuación se enuncian las sustancias utilizadas para la síntesis: ácido 11-bromoundecanoico (Sigma-Aldrich, 95 %), 1-hexanamina (Sigma-Aldrich, 99 %), diclorometano (Sigma-Aldrich, ≥ 99.5 %), EDCI (Fluka, ≥ 98 %), HOBt (Fluka, ≥ 98 %), NaHCO_3 (BDH, 99.7-100 %), acetato de etilo (J. T. Baker, ≥ 99.5 %), n-hexano (Sigma-Aldrich, 99 %), sílica gel (Sigma-Aldrich, grado alta pureza) ^[27].

La amida se sintetizó haciendo reaccionar el ácido 11-bromoundecanoico con la 1-hexanamina en diclorometano como medio de reacción, se empleó el EDCI (N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida) y HBOt (1-hidroxibenzotriazol) con la finalidad de evitar reacciones secundarias y aumentar el rendimiento de amida.

Se procedió a preparar una mezcla de ácido 11-bromoundecanoico, EDCI, HBOt, 1-hexanamina, para llevar a cabo esta reacción, todos los reactivos se disolvieron en diclorometano. La temperatura se mantuvo a 0 °C en un baño de hielo, y en condiciones inertes de nitrógeno, durante 10 horas bajo agitación continua.

Una vez completada la reacción, fue retirada del baño de hielo y se agitó a temperatura ambiente por 24 horas, el producto obtenido de la reacción se neutralizó junto con una solución de bicarbonato de sodio (10% en peso). Posteriormente se decantó la fase orgánica y se dejó secar.

Después de que el producto se secó por completo, se disolvió en una solución de acetato de etilo y hexano (1:1), y luego se purificó lavando con la misma solución en una columna de sílica gel; el producto se dejó secar a temperatura ambiente hasta que se volatilizó por completo todo el solvente. La representación de la reacción de la síntesis, N hexil,11-bromoundecamida, así como producto final de la misma, se esquematizan en las figuras 2.1 y 2.2.

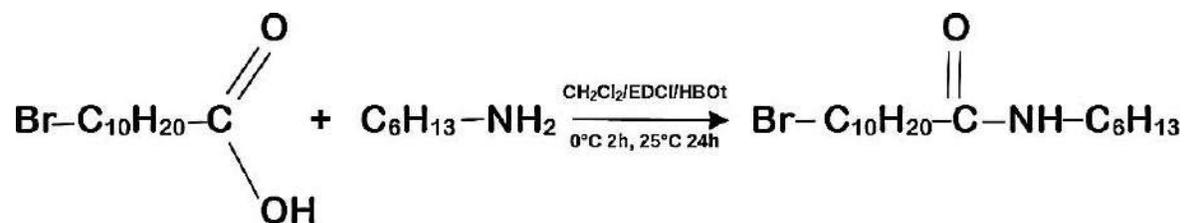


Figura 2.1. Representación de la reacción de la síntesis de N hexil,11- bromoundecamida.

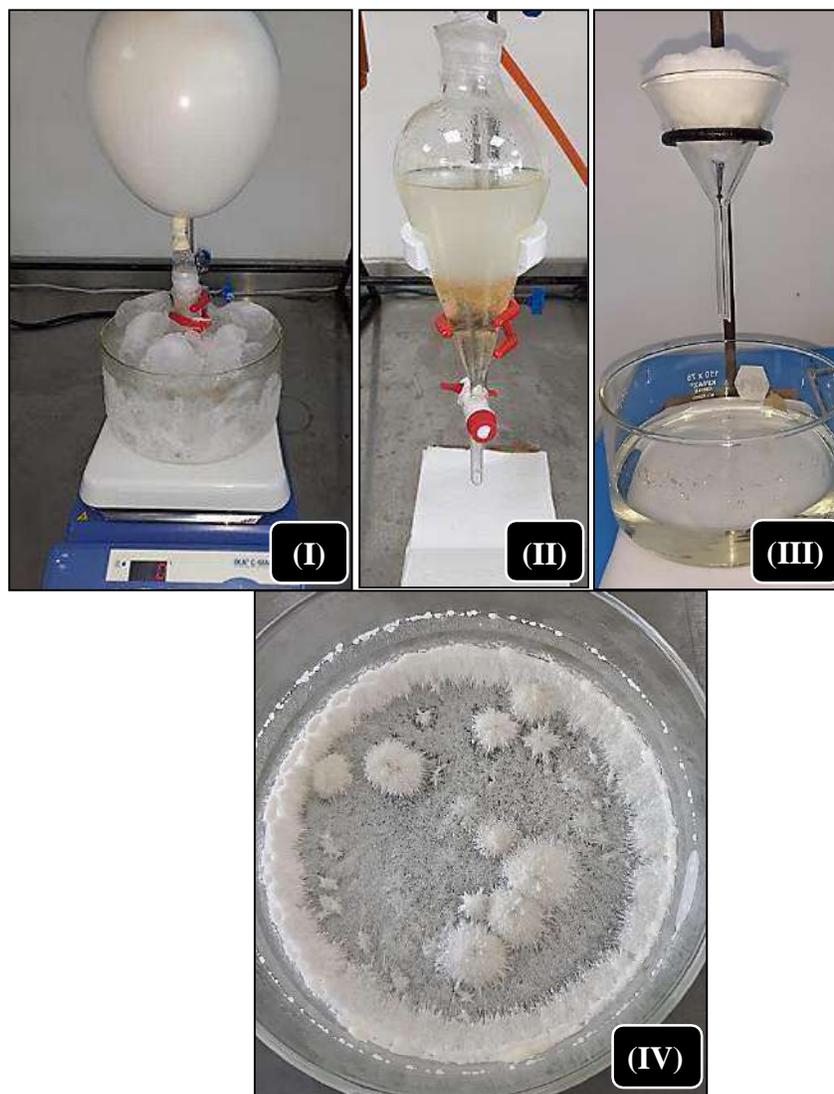


Figura 2.2. Etapas de la síntesis de N hexil,11- bromoundecamida: (I) Reacción llevada a baño de hielo con atmósfera inerte de nitrógeno, (II) Separación de las fases, (III) Purificación del producto de la reacción en una columna de silica gel, (IV) producto derivado de la reacción de síntesis.

2.2 Síntesis de compuestos de tipo amida

Las sustancias que se utilizaron en la síntesis fueron: 4-hidroxibenzoato de etilo, pentilo, hexilo, octilo (AlfaAesar, 98%) K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 98%), TBAB (Sigma-Aldrich, 99%), DMF (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$), acetonitrilo (Sigma-Aldrich, 99.8%)^[27].

Una vez obtenido el precursor de BA, se utilizó el método de Williamson para sintetizar los compuestos de tipo amida. Se empleó dimetilformamida (DMF) como disolvente para el 4-hidroxibenzoato de n-alquilo y se agregó carbonato de potasio (K_2CO_3) en exceso.

La solución se mantuvo a $60^\circ C$ durante dos horas mientras se agitaba a 670 rpm, en una atmósfera de nitrógeno inerte. A continuación, se suministró a la reacción una suma equimolar del compuesto BA y se dejó que continuará durante 10 horas en el mismo intervalo de temperatura. La mezcla de reacción se vertió en agua desionizada fría después de completar el período de reacción y se filtró al vacío.

La reacción de la síntesis se representa en la figura 2.3, en la figura 2.4 se exponen las etapas clave de una síntesis típica de las monoamidas.

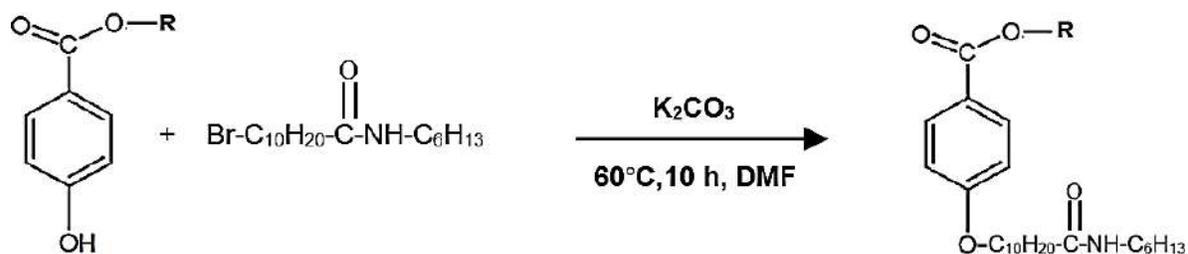


Figura 2.3. Síntesis de oligoamidas, donde $R = C_4H_{10}$, C_5H_{11} , C_6H_{13} y C_8H_{17} .

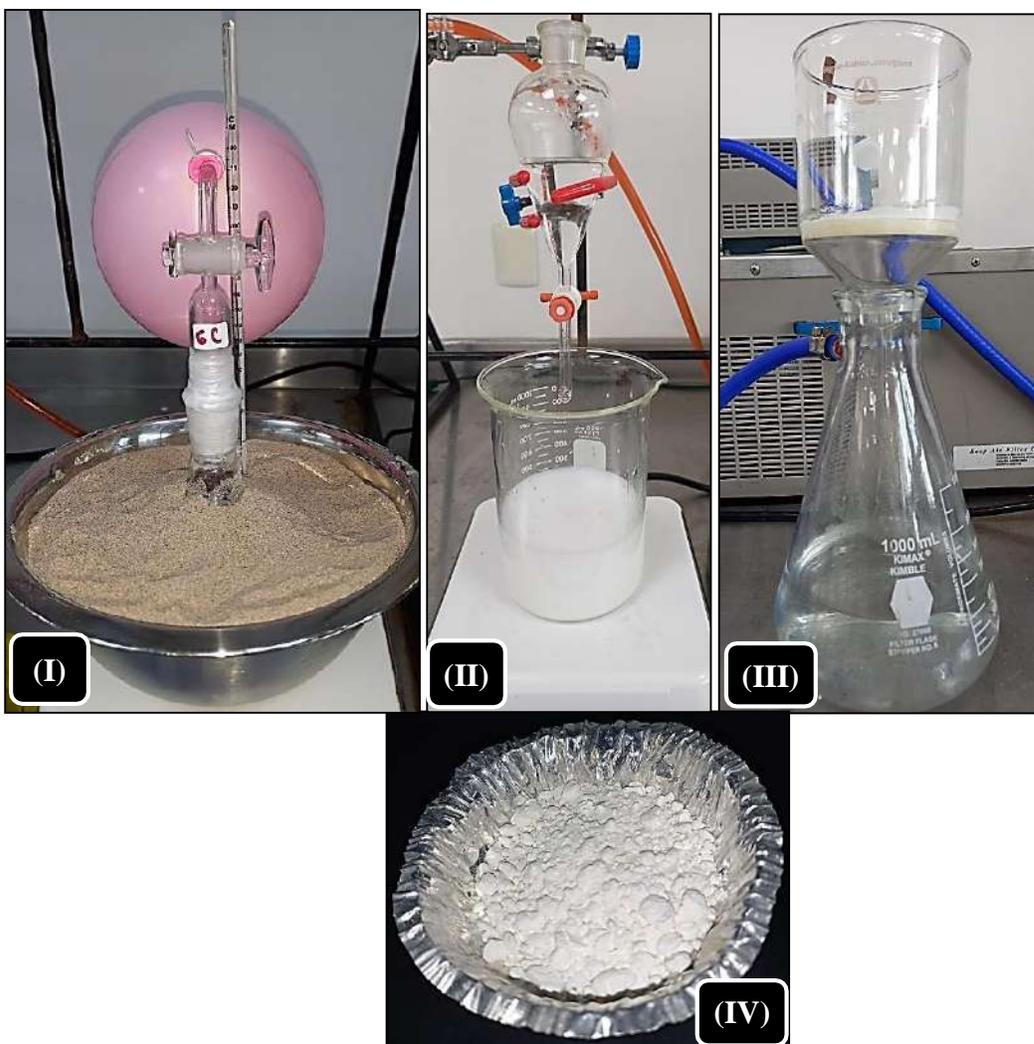


Figura 2.4. Etapas clave de la síntesis de compuestos amida: (I) atmósfera inerte, en baño de arena, donde se ejecutó la síntesis, (II) acidificación de la composición, (III) filtración de la mezcla y (IV) producto final.

2.3 Síntesis de los compuestos de tipo bisamida

Para las síntesis de los compuestos de tipo bisamida se recurrió a dos tipos de métodos los cuales fueron: Transesterificación y Esterificación, a continuación, se muestra la metodología empleada:

2.3.1 Transesterificación y Esterificación

El 3,5-dihidroxibenzoato de n-alquilo, fue sintetizado por la reacción de transesterificación a partir del metil 3,5-dihidroxibenzoato con su respectivo alcohol de cadena lineal, se preparó una solución de metil-4-hidroxibenzoato con el alcohol y el ácido p-toluensulfónico como catalizador, en tolueno. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte, se dejó reaccionar por 5 días con agitación constante a una temperatura de 60 °C.

Y para la síntesis de la reacción de esterificación a partir ácido 3,5 dihidroxibenzoico con su respectivo alcohol de cadena lineal, se preparó una solución de ácido 3,5-dihidroxibenzoico con el alcohol, y el ácido p-toluensulfónico, como catalizador, en tolueno.

La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno, en condiciones de reflujo en el sistema Dean-Stark para la separación del metanol residual producto de esta reacción, se dejó reaccionar 24 horas con agitación constante a una temperatura de 140-150 °C.

Posteriormente, para ambas síntesis se siguió la misma secuencia, con el producto derivado de las reacciones de transesterificación y esterificación respectivamente.

Al término de la reacción, el contenido se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto de la reacción se neutralizó con una solución saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO_3). La fase orgánica se extrajo con tres lavados de diclorometano (CH_2Cl_2), se decantó la fase orgánica y se agregó sulfato de magnesio (MgSO_4) para secar las fases orgánicas extraídas del proceso anterior.

Después se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente. Una vez obtenido el producto se purificó a través de 3 lavados con una solución de diclorometano y metanol (95:5) y se filtró en una columna de silica gel. Finalmente se dejó en un desecador para pérdida de humedad aproximadamente de 2-3 semanas.

A continuación, en la figura 2.5, se muestra el producto derivado de las síntesis de compuestos de tipo bisamida, cabe resaltar que en todas las experimentaciones que se

ejecutaron se logró este resultado, se tuvo un muy bajo rendimiento al secar por completo el producto, al igual que una mezcla de apariencia muy viscosa.



Figura 2.5. Producto derivado de las síntesis de compuestos de tipo bisamida.

2.4 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Es una de las caracterizaciones que actualmente tienen una mayor eficacia para comprobar las estructuras de las moléculas, especialmente de las moléculas orgánicas, es la resonancia magnética nuclear (RMN). Este método se apoya en una particularidad fundamental de los núcleos: sus propiedades magnéticas.

Los átomos contienen carga eléctrica en sus núcleos, y el comportamiento de estos es como el de los imanes, debido a que poseen un instante magnético intrínseco. Es conocido mediante el nombre de espín nuclear al instante magnético que llegan a tener. Cabe mencionar que es una caracterización que es altamente reconocida y empleada para el análisis estructural.

Esta técnica expone que los núcleos que son sometidos a un campo externo magnético son capaces de absorber radiación electromagnética en el orden de las radiofrecuencias. Debido a que la periodicidad puntual de esta absorción es dependiente del entorno químico de los núcleos, es posible la revelación de una valiosa información sobre la estructura de la molécula mediante el espectro de señales de absorción. ^[36,37].

Los espectros servirán para comprobar las estructuras de los compuestos, certificando la estructura molecular deseada. El equipo utilizado para esta caracterización fue el RMN

Ascend 400 de Consola Bruker Avance III, con una intensidad de campo magnético de 400 MHz para la experimentación de ^1H y de 100 MHz para el de ^{13}C .

2.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja, examina cómo la radiación electromagnética interactúa con el material que se está estudiando para absorber o emitir energía radiante, su principio de operación está basado en la posibilidad que tienen las moléculas de vibrar y rotar mediante diversas frecuencias como lo son los modos normales vibracionales.

Esto se refiere a que una molécula es capaz de absorber la energía de fotones en un lapso energético de FTIR, en la cuestión de que concurra una diferencia en el momento dipolar de la molécula durante el movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional.

Los componentes de los enlaces químicos poseen tendencias vibracionales con frecuencias naturales dentro de la longitud de frecuencias del infrarrojo, como se muestra en la tabla 2.2 ^[38].

Tabla 2.2. Longitud de onda para los diversos intervalos en el infrarrojo.

Infrarrojo	cm^{-1}
Lejano	10 a 650
Medio IR	650 a 4000
Próximo	4000 a 12500

Esa técnica fue utilizada para comprobar la estructura química de los compuestos sintetizados, a través de la localización de las bandas de absorción características de los grupos funcionales presentes en las moléculas esperadas.

Para este proyecto utilizó un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR), con 16 escaneos y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Así como también se efectuó el análisis con 2 mg de muestra sólida para

su compactación con bromuro de potasio (KBr) para elaborar las pasillas, que sirvieron para llevar a cabo el análisis.

2.6 Análisis Elemental

El análisis elemental, igualmente llamado microanálisis elemental o análisis elemental orgánico, establece la porción de masa de oxígeno, nitrógeno, carbono, heteroátomos como el azufre e hidrógeno que contiene una muestra.

Analiza de esta manera, la composición química de un compuesto inexplorado, de igual forma determina la estructura y la pureza de un compuesto sintetizado. Es la técnica más rápida, económica y novedosa para la determinación de la pureza en una muestra ^[39]. Se realizó un análisis simultáneo de elementos presentes como lo son: carbono, hidrógeno y nitrógeno, con 2 mg de muestra en estado sólido. El equipo manejado fue ThermoFisher Scientific Flash 2000, el cual se ubica en el Instituto Charles Sadron, Francia.

2.7 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas se basa en el diverso proceder, que exhiben los iones, que se constituyen por los diversos métodos de ionización, al traspasar los campos magnéticos y los campos eléctricos.

De esta manera, los iones son apartados de acuerdo con su relación masa/carga (m/z) y revelados subsiguientemente.

Un espectrómetro de masas se constituye de diversos dispositivos primordiales los cuales son: dispositivo de introducción de la muestra, el detector que causa una señal eléctrica amplificada para cada uno de los iones originados, el analizador el cual es el encargado de diferenciar los iones formados en torno a su relación m/z , la cámara de ionización o fuente, la cual es donde se forman los iones por medio de las sustancias químicas que se van a analizar.

Después de separar las sustancias en el cromatógrafo, se procede a ionizar las moléculas y se obtienen los iones en fase gaseosa, todo este proceso se lleva a cabo en la fuente de ionización.

Actualmente existen diversos métodos en los que se puede efectuar la ionización. Como lo es la ionización electrónica, que se basa en el bombardeo de electrones o la ionización química, en donde la ionización se ejecuta mediante choques con moléculas anticipadamente ionizadas ^[35].

Dicha caracterización se efectuó para cerciorar la correlación del arreglo químico de las oligoamidas conseguidas experimentalmente, versus las oligoamidas teóricamente esperadas, y se realizó en el equipo Microtof Bruker equipado de una fuente Electrospray (ESI).

2.8 Temperatura de Fusión

Se define como la temperatura de fusión, a la temperatura donde una materia que se encuentra en el estado sólido pasa al estado líquido.

El cambio de estado se origina, cuando la temperatura se mantiene constante. La temperatura de fusión es una propiedad física intensiva de la materia; esto sugiere que no se encuentra relacionada al tamaño del cuerpo o a la cantidad de sustancia.

Durante la fusión, la materia sólida se calienta llegando a alcanzar su temperatura de fusión, instante donde se produce el cambio de estado y se convierte en un líquido. ^[40,41]. Para esta caracterización se empleó el aparato fusiómetro Fisher-Johns.

La platina se calienta mediante una resistencia eléctrica, en la cual se colocaron los compuestos sintetizados a analizar, entre dos cubre objetos, se colocaron 10 mg de muestra. El equipo cuenta con un reóstato que sirve para controlar la velocidad del calentamiento, se leyeron las temperaturas de fusión de los compuestos, con el termómetro que se le incorporó a la platina.

Este equipo admite materiales en los que la temperatura de fusión contenga velocidades de calentamiento con intervalos de entre 2 °C/min a 300 °C/min. Para esta técnica se empleó una rampa de 2 °C/min, hasta contemplar la fusión mediante una lupa la cual es ajustable. Para mejor observación, el aparato cuenta con una lente, la cual sirve para mejorar el enfoque visual en la placa.

Se procedió a apagar el calentamiento para que se redujera la temperatura del equipo a 20 °C, por debajo de la temperatura de fusión que fue obtenida con anterioridad. Se continuó con la introducción de una segunda muestra, para una medición con mayor precisión de la temperatura de fusión, pero esta vez con una rapidez de calentamiento de 20 °C/min, se registraron las temperaturas que se leyeron en el termómetro de mercurio en cuanto se alcanzó la temperatura de fusión, el cual se hace notar cuando el vidrio de cubrir, presenta gotas de en estado líquido.

Fue registrado el límite inferior del intervalo de la temperatura, cuando se empezó a visualizar que se formaba la primera gota de líquido entre la muestra sólida y el extremo superior de la temperatura cuando se observó que el sólido de la muestra pasó a ser un líquido claro en su totalidad, como se observa en la figura 2.6.

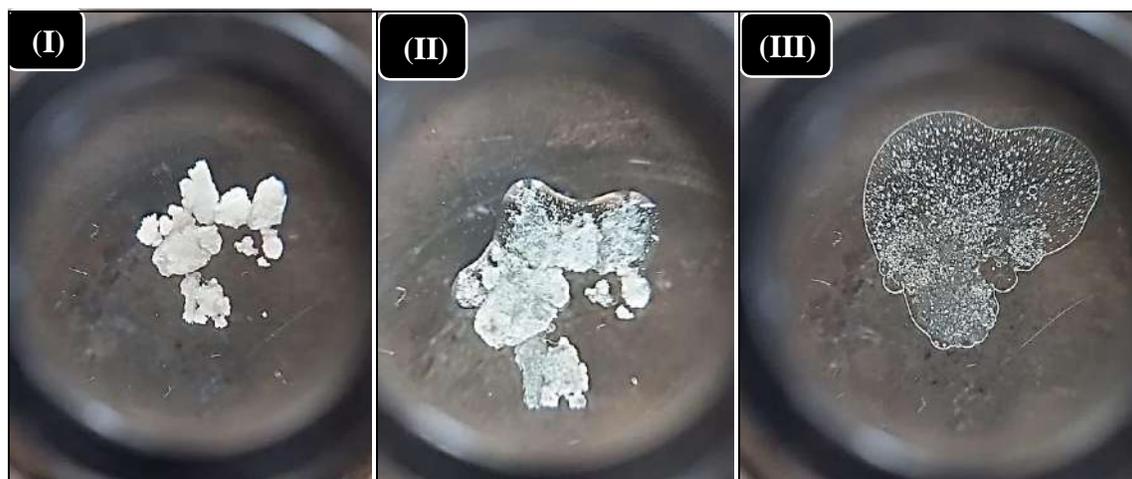


Figura 2.6. Determinación de la temperatura de fusión de los compuestos sintetizados, (I) muestra sólida (II) formación de las primeras gotas de líquido, (III) muestra líquida clara en su totalidad.

2.9 Pruebas de gelificación

Para estas pruebas se eligieron tres solventes principales los cuales fueron: acetonitrilo; CH_3CN (ACE), hexano; C_6H_{14} (HEX), ciclohexano; C_6H_{12} (CIC), esto debido a que en trabajos anteriores fueron los que mejores resultados se obtuvieron al momento de hacer las pruebas de gelificación, con este tipo de estructuras de organogeladores en particular ^[28].

Para estas pruebas se utilizó un vial de 1.5 ml y se mezcló la oligoamida con el solvente, se situó en un baño de arena, elevando la temperatura hasta alcanzar la temperatura de ebullición del solvente empleado, el experimento termina hasta que se tenga una disolución completa en la mezcla.

Posteriormente se pasó a retirar el vial del baño de arena y se puso a enfriar a temperatura ambiente, una vez enfriado se procedió a hacer la técnica del vial invertido, la cual radica en invertir el vial que contiene el gel y visualizar que el contenido del vial no fluya hacia abajo.

En la figura 2.7, se observan algunas etapas sobresalientes de las pruebas de gelificación. El equilibrio en las interacciones: solvente-solvente, soluto-soluto, y soluto-solvente, originan la pérdida de entalpía, mientras el fenómeno de asociación se presenta, se alcanza la concentración crítica para la formación de un gel, a este conocimiento se le conoce como concentración de gelificación crítica (CGC).

La CGC, es el resultado de las uniones que conforman el arreglo molecular, la energía electrostática entre moléculas y la energía de interacción de las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas ^[42].

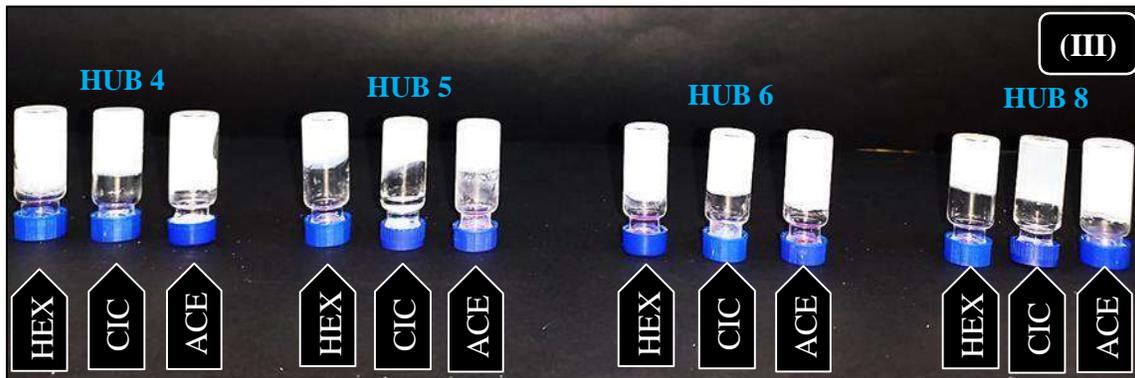
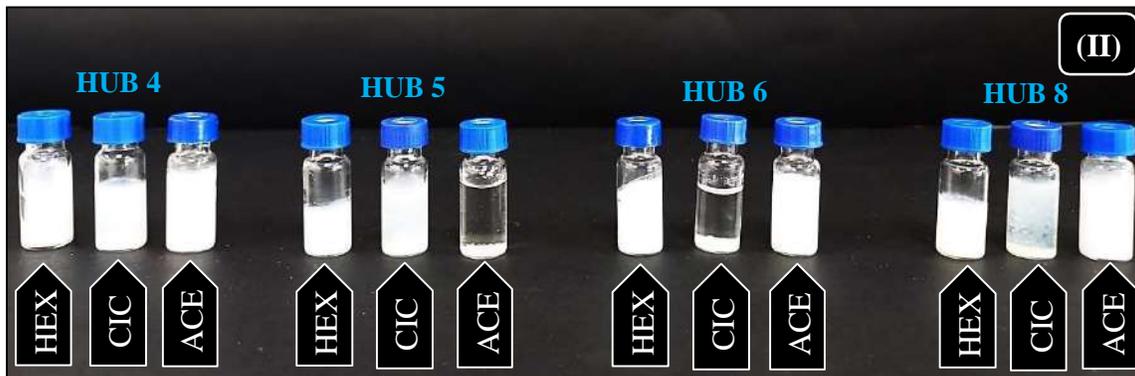
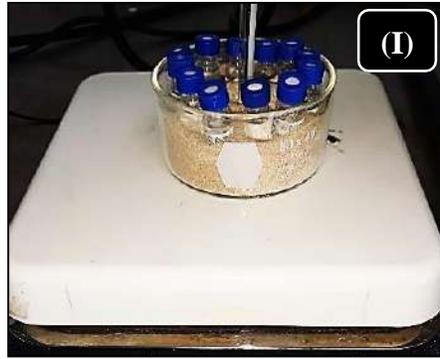


Figura 2.7. Etapas de las pruebas de gelificación, (I) baño de arena, (II) al diluirse la oligoamida se enfría a temperatura ambiente y (III) técnica del vial invertido.

2.10 Pruebas de remoción del colorante Cristal Violeta en solución acuosa

Mediante la Espectroscopia Ultravioleta visible (UV-vis), es viable la detección de la absorbancia de explícitos elementos cromóforos en un intervalo de amplitudes de onda comprendidos entre 190 y 700 nm.

La caracterización está basada en la capacidad que tienen las moléculas en solución, de absorber la radiación incidente, ya sea en forma parcial o total. Dependiendo del arreglo atómico y varios factores del medio como lo son el pH, la temperatura, la fuerza iónica, entre otros, las moléculas son capaces de absorber energía de una manera más eficiente a una amplitud de onda concluyente ^[43].

Se analizó la cantidad de colorante cristal violeta que fue removido, del agua, mediante la Espectroscopia Ultravioleta-Visible. Para esta caracterización se empleó una celda de cuarzo de 10 mm de ancho las cuales se analizaron en un equipo de Espectroscopia Ultravioleta-Visible Agilent modelo Cary 60, en la figura 2.10, se visualiza el equipo empleado para dicha caracterización.

El experimento se hizo preparando una solución madre a una concentración de 15 ppm. La solución madre se preparó con 15 miligramos de colorante cristal violeta y 1 L de agua, de esta solución se procedió a tomar alícuotas de 1 a 5 ppm. En la tabla 2.3, se presentan las condiciones de operación empleadas para la remoción del colorante cristal violeta. Primeramente, se llevaron los viales a un baño de arena, con una temperatura de 80 °C, ya que es el punto de ebullición del solvente utilizado el cual fue ciclohexano, de dicho solvente se utilizó 1 ml por cada vial. Una vez disuelta la mezcla con el organogel, se procedió a retirar los viales y se dejó enfriar en un tiempo de 24 horas, donde se fue observando la remoción del colorante cristal violeta a medida que el tiempo transcurría. En la figura 2.8, se observa el antes y después de las pruebas de remoción del colorante cristal violeta.

Tabla 2.3. Condiciones de operación.

Organogel	10 mg
Temperatura	80 °C
Muestra De Colorante	De 5 ppm a 1 ppm
Horas	24

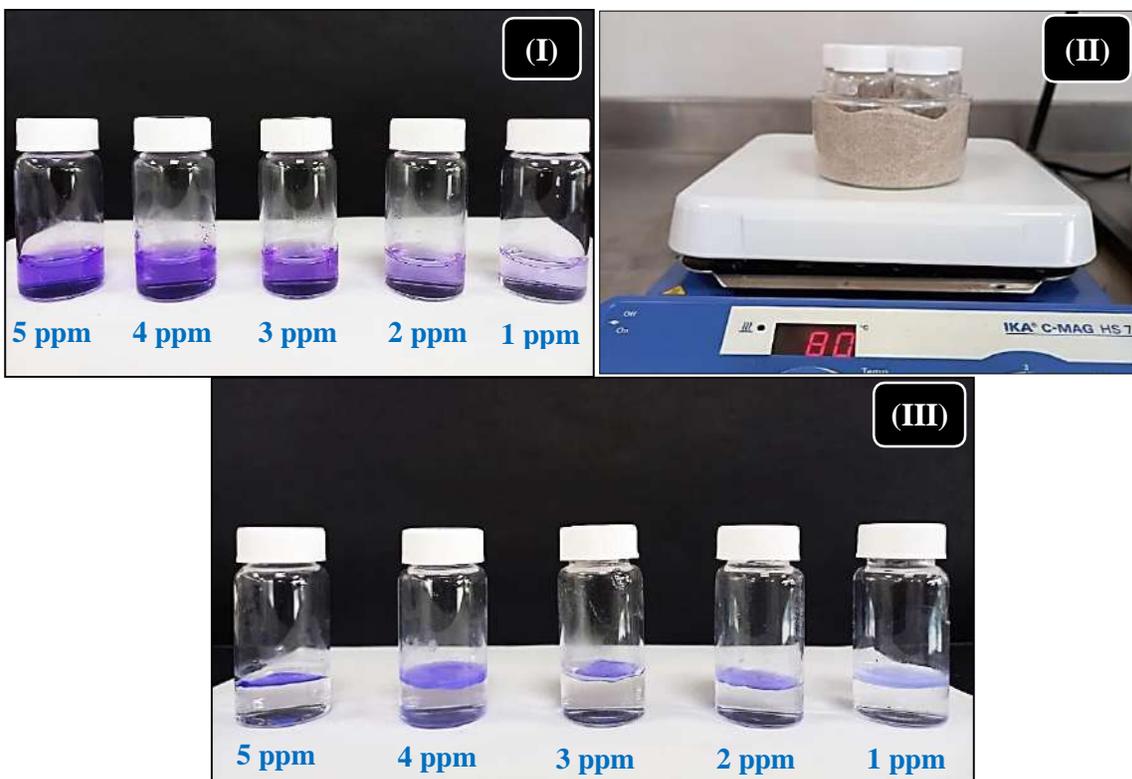


Figura 2.8. Pruebas de remoción del colorante cristal violeta, (I) alícuotas con colorante cristal violeta a diversas concentraciones (II) baño de arena, (III) al diluirse la oligoamida se enfría a temperatura ambiente.

2.11 Espectroscopía FTIR de Temperatura Variable

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier de temperatura variable se puede utilizar como una caracterización sensible, para el estudio de las fuerzas de enlaces intermoleculares. Es una herramienta de investigación precisa y sensible para el estudio de los enlaces químicos en los sólidos y, en particular, de la dependencia de la temperatura de frecuencias infrarrojas específicas seleccionadas y la relación de dichas dependencias con los detalles de las interacciones químicas encontradas en dichos sólidos ^[44].

Esta caracterización consistió en la identificación del tipo, intensidad y la presencia, de las interacciones que rigen el autoensamblaje de los arreglos estructurales, que contienen los organogeles. Se empleó para esta técnica el espectrofotómetro Bruker Vertex 70, equipado con una porta celdas termostática y un dispositivo que controla la temperatura

(Specac West 6100+), con una resolución de 2 cm^{-1} y 24 escaneos; el cual se encuentra en el Instituto Charles Sadron, Francia.

2.12 Criomicroscopía electrónica de barrido (Cryo SEM)

Es una de las caracterizaciones más antiguas de una gran familia de valiosos métodos microscópicos crioelectrónicos, apoyadas en la criofijación inicial de las muestras^[44].

La criomicroscopía electrónica de barrido, es una técnica de microscopía que permite obtener información morfológica superficial de la muestra. Con el Cryo SEM se pueden conseguir detalles morfológicos que van desde el par de micrómetros (μm) hasta los cientos de nanómetros (nm).

El equipo empleado para la implementación de esta técnica fue un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU 8010 así como el sistema de criopreparación Quorum PT 3010, el cual se encuentra en el Instituto Charles Sadron, Francia.

CAPÍTULO 3

3. Resultados y Discusión

3.1 Rendimiento de los organogeladores de tipo amida

Para obtener los rendimientos de los compuestos se empleó la ecuación 3.1.

En donde se tiene:

% R = Porcentaje de rendimiento de la reacción.

mE = Masa experimentalmente conseguida del compuesto.

mT = Masa teóricamente deseada del compuesto.

$$\% R = \frac{mE}{mT} \times 100\% \quad \text{Ecuación 3.1}$$

A continuación, en la tabla 3.1, se exponen los rendimientos correspondientes de los organogeladores tipo amida y bromoamida teóricamente se esperaba la obtención de 3 gramos por compuesto amida.

Tabla 3.1. Rendimientos de las reacciones de los organogeladores de tipo amida respecto a la masa esperada.

Compuesto	Rendimiento (%)
HUB4	77
HUB5	76
HUB6	78
HUB8	79

De acuerdo con los resultados se obtuvo un porcentaje de rendimiento aceptable, debido a que el grado de pureza de los organogeladores tipo amida, es admisible, esto fue comprobado mediante las caracterizaciones de FTIR, temperatura de fusión y RMN, lo que conllevó a que los compuestos sintetizados no pasaran por un proceso de purificación como la técnica de cristalización, únicamente al finalizar, el producto de las reacciones se mantuvo bajo una corriente de aire, para la eliminación de la humedad.

Los porcentajes de rendimientos obtenidos en la tabla 3.1, se pueden comparar con los conseguidos por las investigaciones previas, de las síntesis de organogeladores. Como, por ejemplo, Riham y col. desarrollaron un organogel a base de polímeros biodegradables como; goma xantana (XG) y poli (N-vinil imidazol) (PVI) obteniendo un rendimiento del 80% [32].

Pintu y col. sintetizaron el monómero Glu-MAC mediante un proceso de condensación y esterificación a partir de la reacción de hidrocloreuro de dimetil L-glutamato con cloruro de metacrililo derivando tres organogeladores llamados OG100, OG200, OG300, los cuales obtuvieron rendimientos de 60%, 75% y 78%, respectivamente, fueron purificados mediante columnas cromatográficas [35].

Se puede puntualizar que los rendimientos derivados de las síntesis de estos cuatro organogeladores son aceptables, al compararse con los antecedentes.

3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C

3.2.1 Espectroscopía RMN de ^1H

La RMN se empleó para confirmar el arreglo molecular propuesto de los compuestos obtenidos, por medio de los espectros de los átomos de carbono ^{13}C y los espectros de los átomos hidrógeno ^1H . El solvente utilizado para este análisis fue el cloroformo deuterado (CDCl_3), el cual presenta una señal a 7.26 ppm en el ^1H , aproximadamente. En las figuras 3.1-3.4, se visualizan las señales emitidas por cada compuesto de los espectros de ^1H , se ilustran los espectros de ^1H RMN de los compuestos HUB4, HUB5, HUB6 y HUB8, junto con su respectivo arreglo químico, el cual contiene la numeración de los átomos protonados.

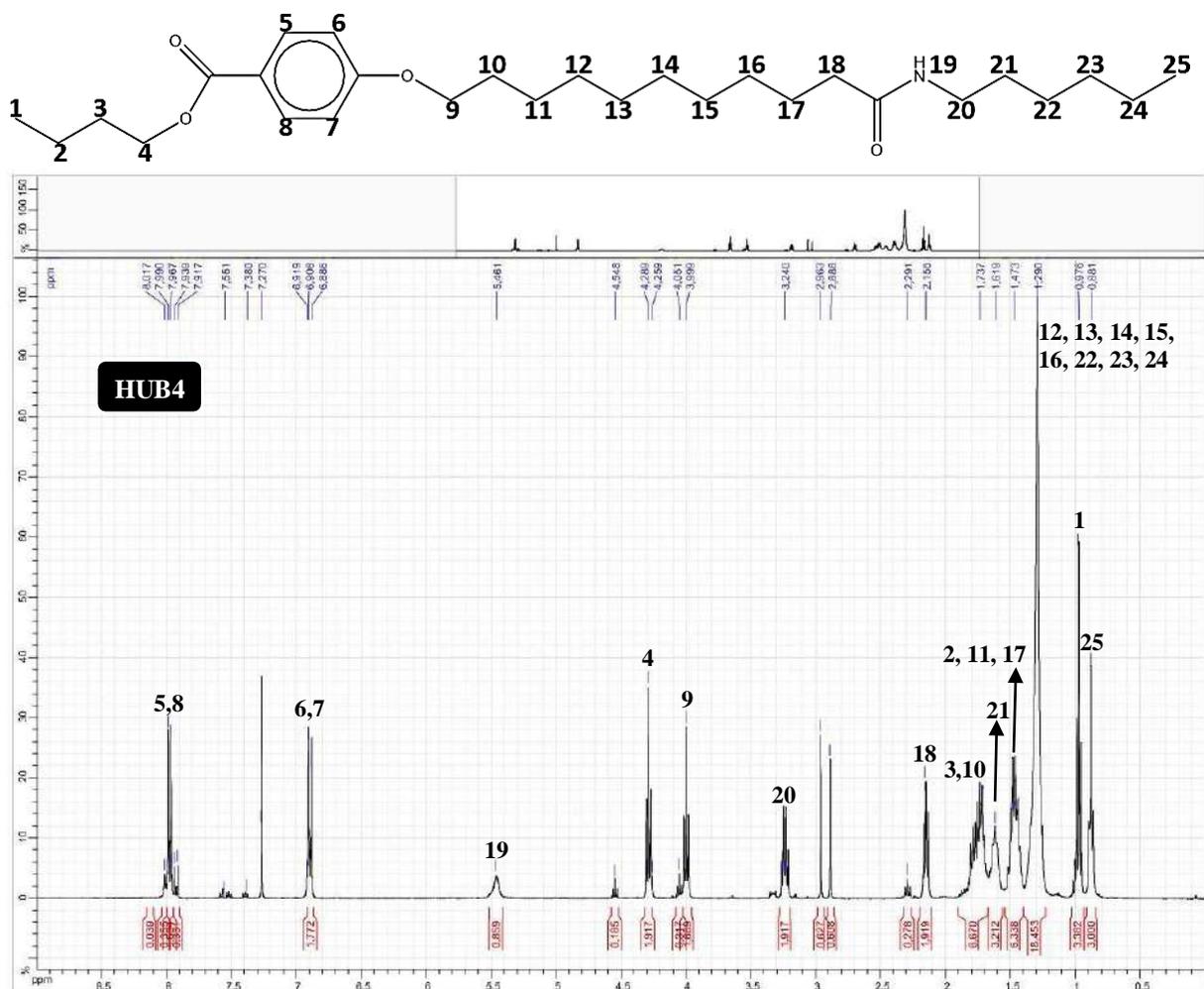


Figura 3.1. Espectro ^1H RMN del compuesto HUB4.

Tabla 3.2. Desplazamientos Químicos (ppm) de los grupos funcionales del espectro ^1H RMN del compuesto HUB4.

Grupos Funcionales	Desplazamiento Químico (ppm)
-R-CH ₃	0.8-1.0
-R-CH ₂	1.3-4.4
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-CH}_2\text{-} \end{array}$	3.9-4.1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CH}_2\text{-C-NH-} \end{array}$	2.1-2.2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH-R-} \end{array}$	5.4-5.5

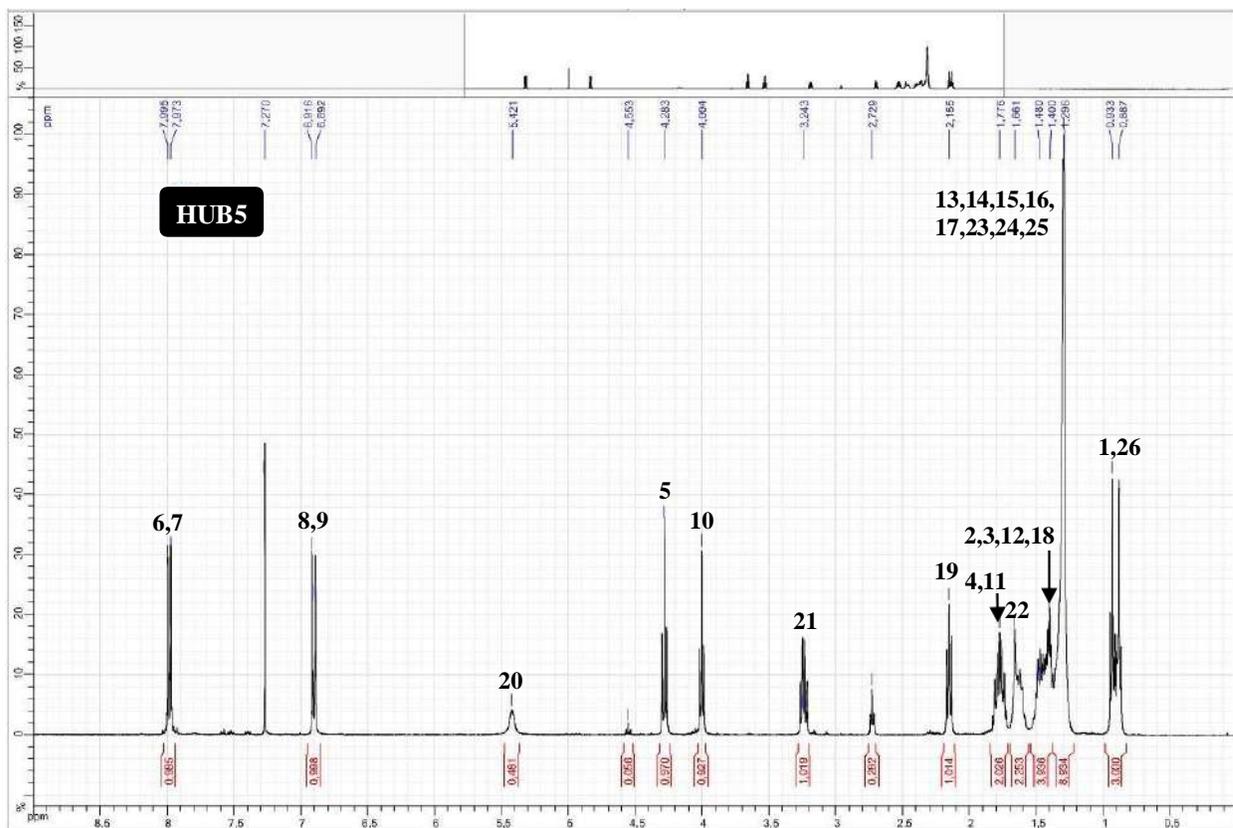
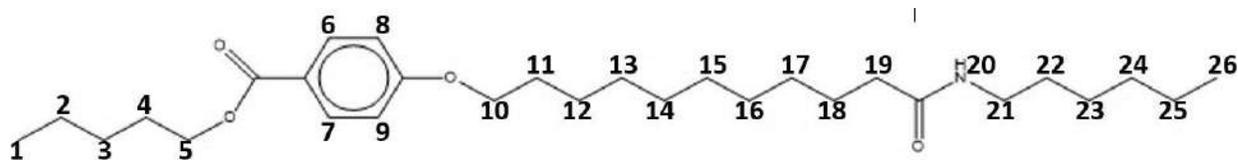


Figura 3.2. Espectro ^1H RMN del compuesto HUB5.

Tabla 3.3. Desplazamientos Químicos (ppm) de los grupos funcionales del espectro ^1H RMN del compuesto HUB5.

Grupos Funcionales	Desplazamiento Químico (ppm)
-R-CH ₃	0.8-1.0
-R-CH ₂	1.3-4.4
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-CH}_2\text{-} \end{array}$	3.9-4.1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CH}_2\text{-C-NH-} \end{array}$	2.1-2.2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH-R-} \end{array}$	5.4-5.5

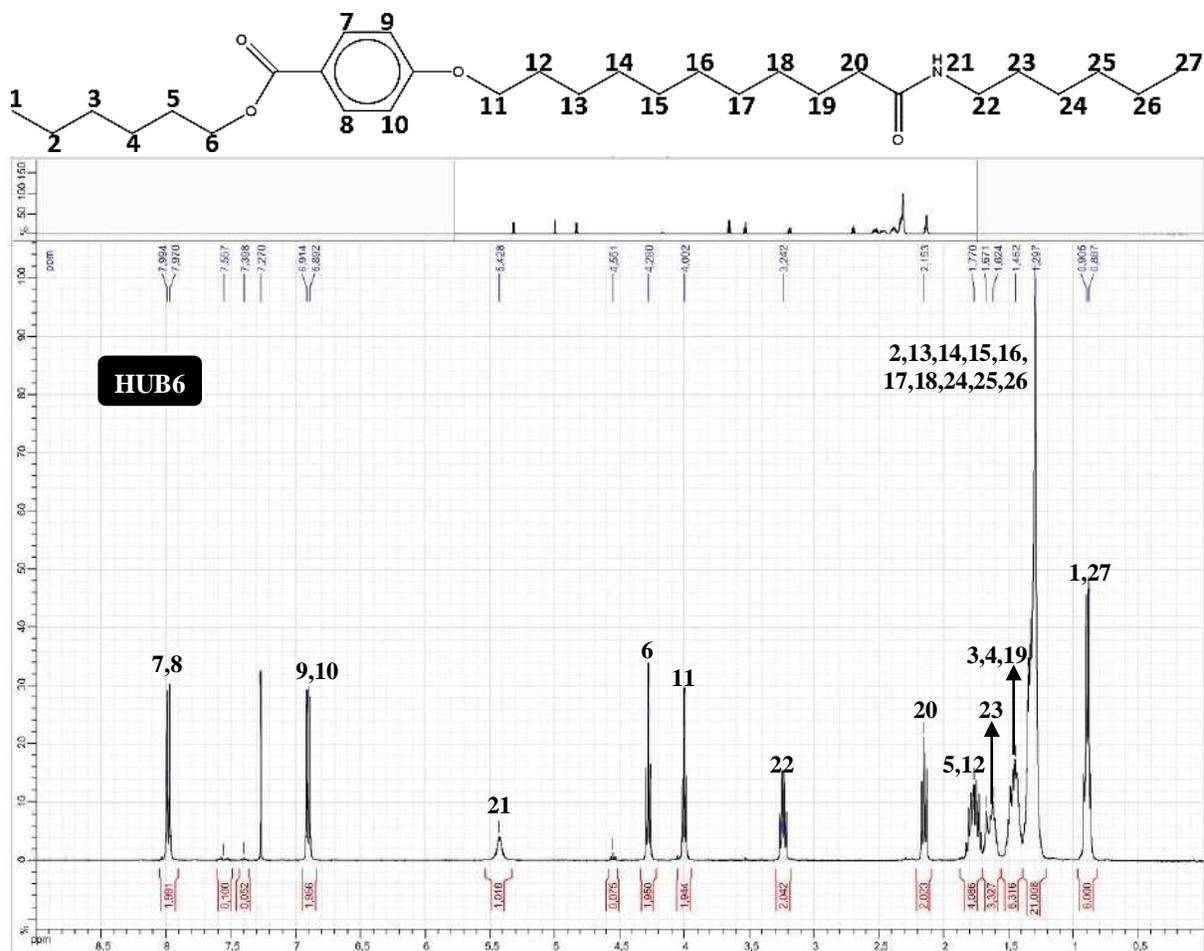


Figura 3.3. Espectro ^1H RMN del compuesto HUB6.

Tabla 3.4. Desplazamientos Químicos (ppm) de los grupos funcionales del espectro ^1H RMN del compuesto HUB6.

Grupos Funcionales	Desplazamiento Químico (ppm)
-R-CH ₃	0.8-1.0
-R-CH ₂	1.3-4.4
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-CH}_2\text{-} \end{array}$	3.9-4.1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CH}_2\text{-C-NH-} \end{array}$	2.1-2.2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH-R-} \end{array}$	5.4-5.5

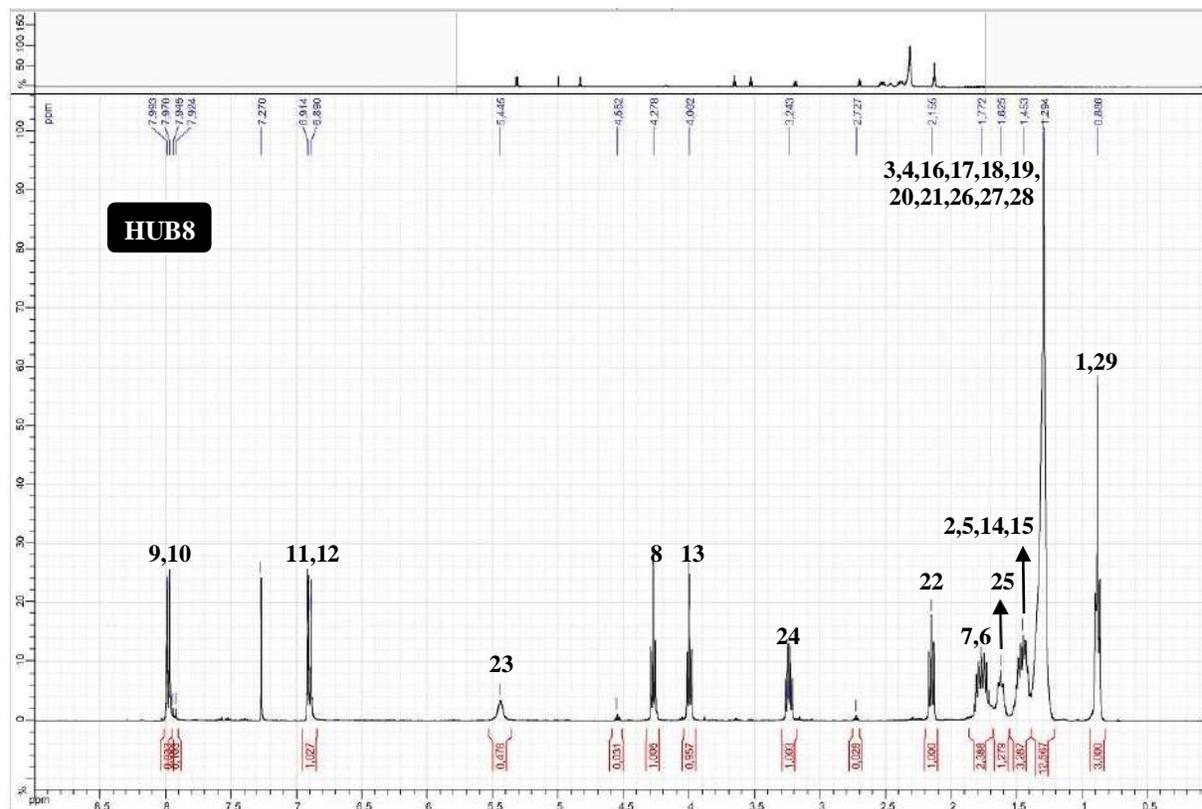
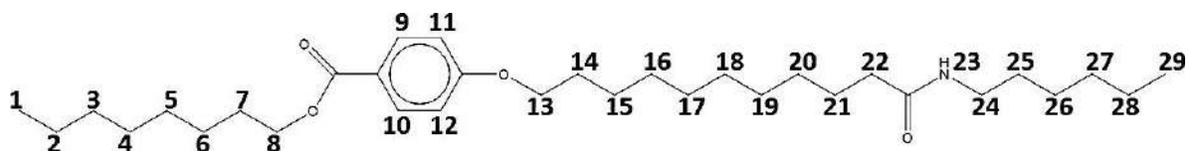


Figura 3.4. Espectro ^1H RMN del compuesto HUB8.

Tabla 3.5. Desplazamientos Químicos (ppm) de los grupos funcionales del espectro ^1H RMN del compuesto HUB8.

Grupos Funcionales	Desplazamiento Químico (ppm)
-R-CH ₃	0.8-1.0
-R-CH ₂	1.3-4.4
-C-CH ₂ -	3.9-4.1
-CH ₂ -C-NH-	2.1-2.2
-C-NH-R-	5.4-5.5

3.2.2 Espectroscopía RMN de ^{13}C

Enseguida en las figuras 3.5-3.8, se presentan los resultados obtenidos por medio de la técnica de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C , de cada uno de los compuestos conseguidos, se puede visualizar que en todos los espectros se genera la señal del cloroformo deuterado (CDCl_3), el cual presenta una señal a 7.70 ppm en el ^{13}C , aproximadamente.

Se realizó una ampliación en la zona comprendida entre los desplazamientos químicos, de 25 a 30 ppm \pm 2 ppm, para lograr la distinción individual de cada señal de los átomos de carbono, debido a que el espectro original presenta señales muy agrupadas, en el eje de los desplazamientos.

Es importante mencionar que con las señales obtenidas por los espectros de ^1H y ^{13}C se puede demostrar la estructura de los compuestos que fueron propuestos.

Anteriormente, Zapién y col. (2020) ^[27] y Montes y col. (2021) ^[28], sintetizaron 3 y 4 organogeladores de tipo monoamida respectivamente, en donde las señales reportadas de ^1H y ^{13}C , mostraron señales similares a los registrados en los intervalos los espectros de este trabajo de investigación.

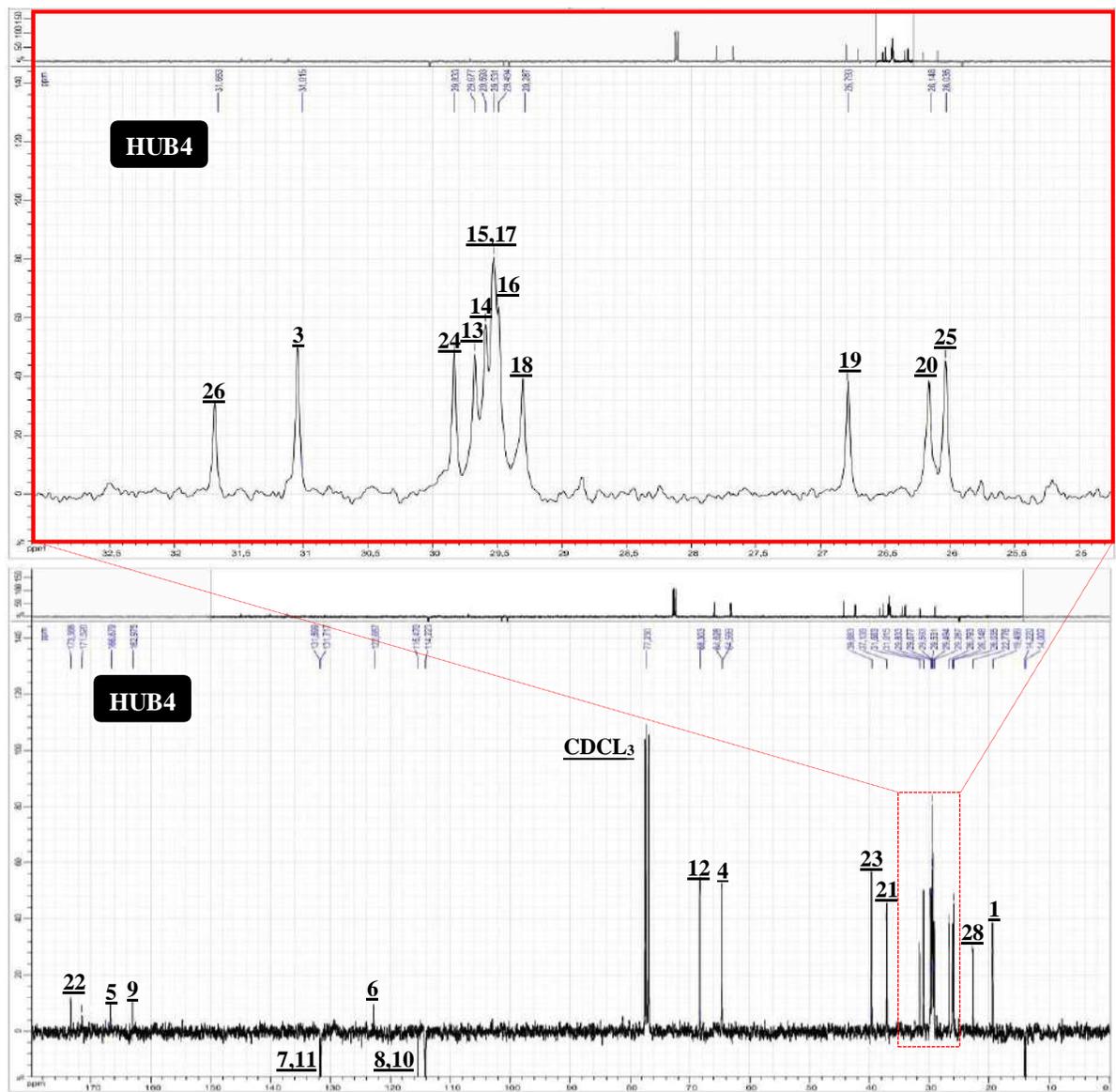
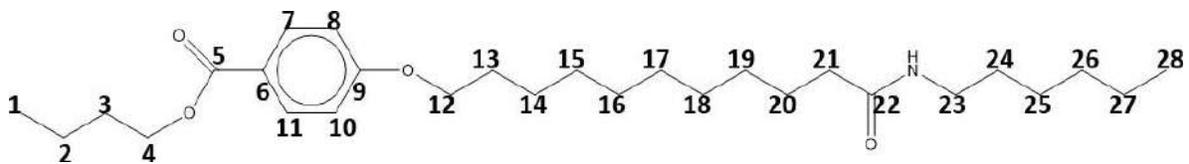


Figura 3.5. Espectro ^{13}C RMN del compuesto HUB4.

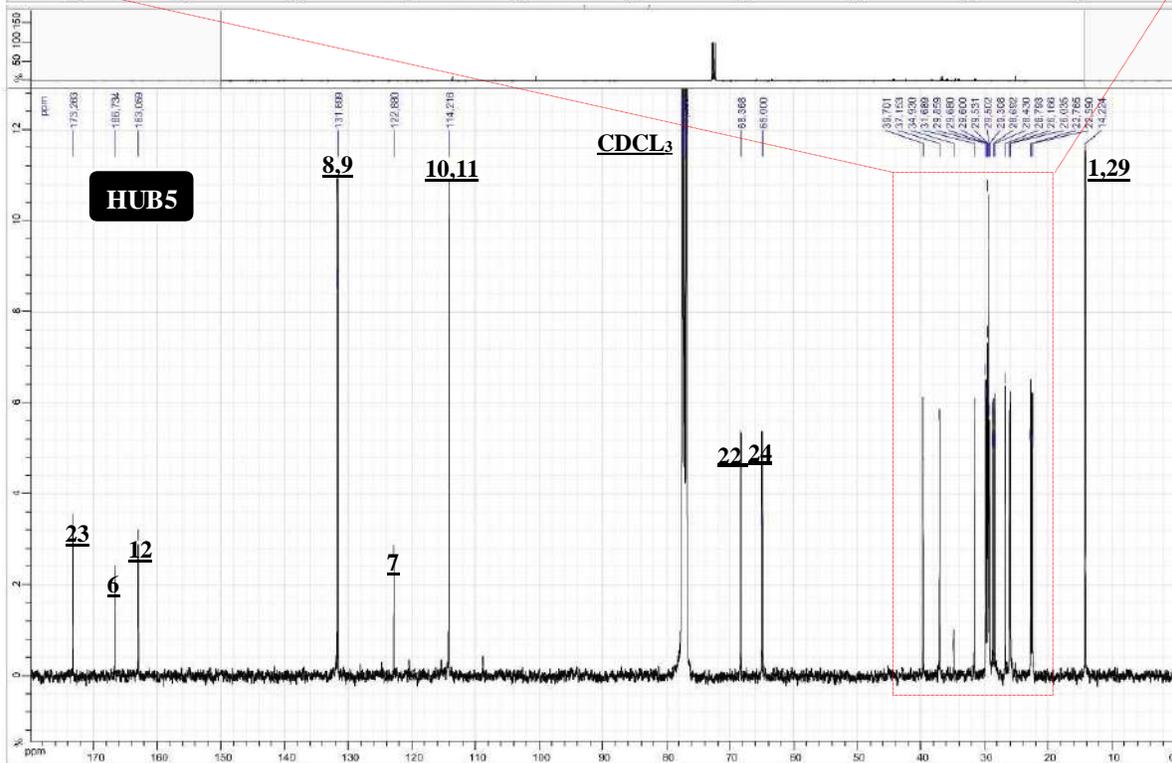
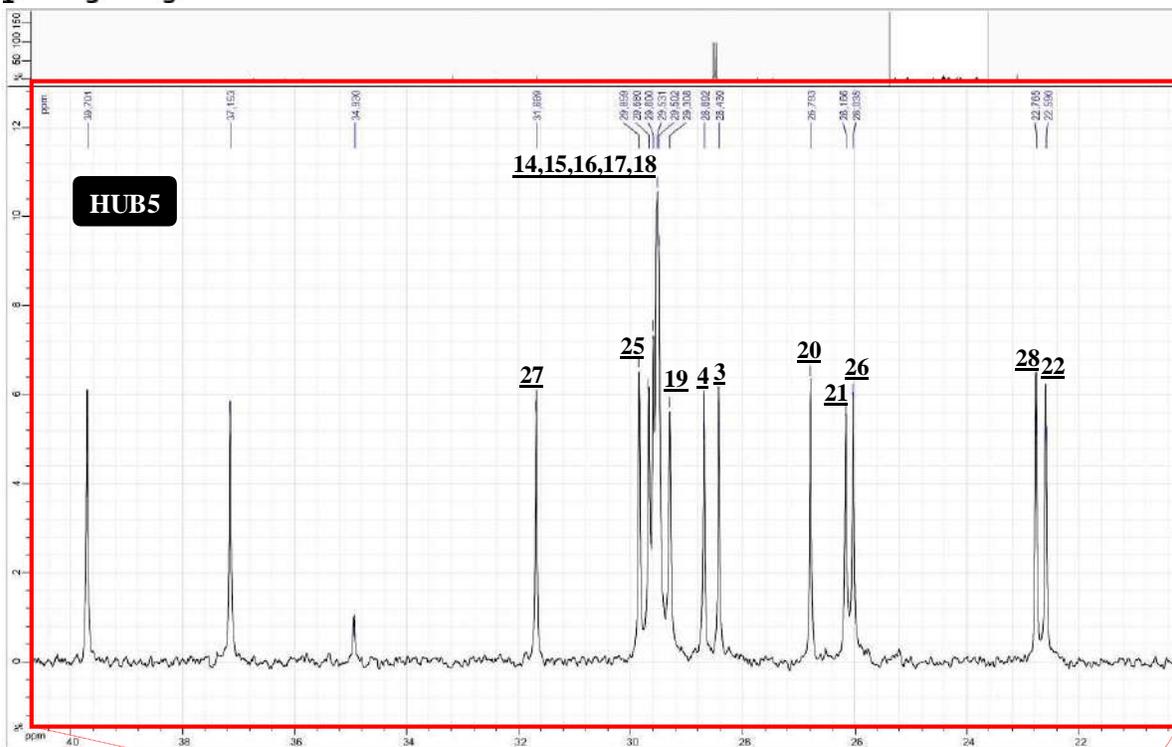
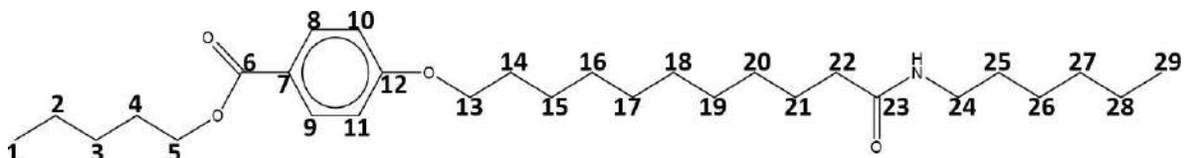


Figura 3.6. Espectro ^{13}C RMN del compuesto HUB5.

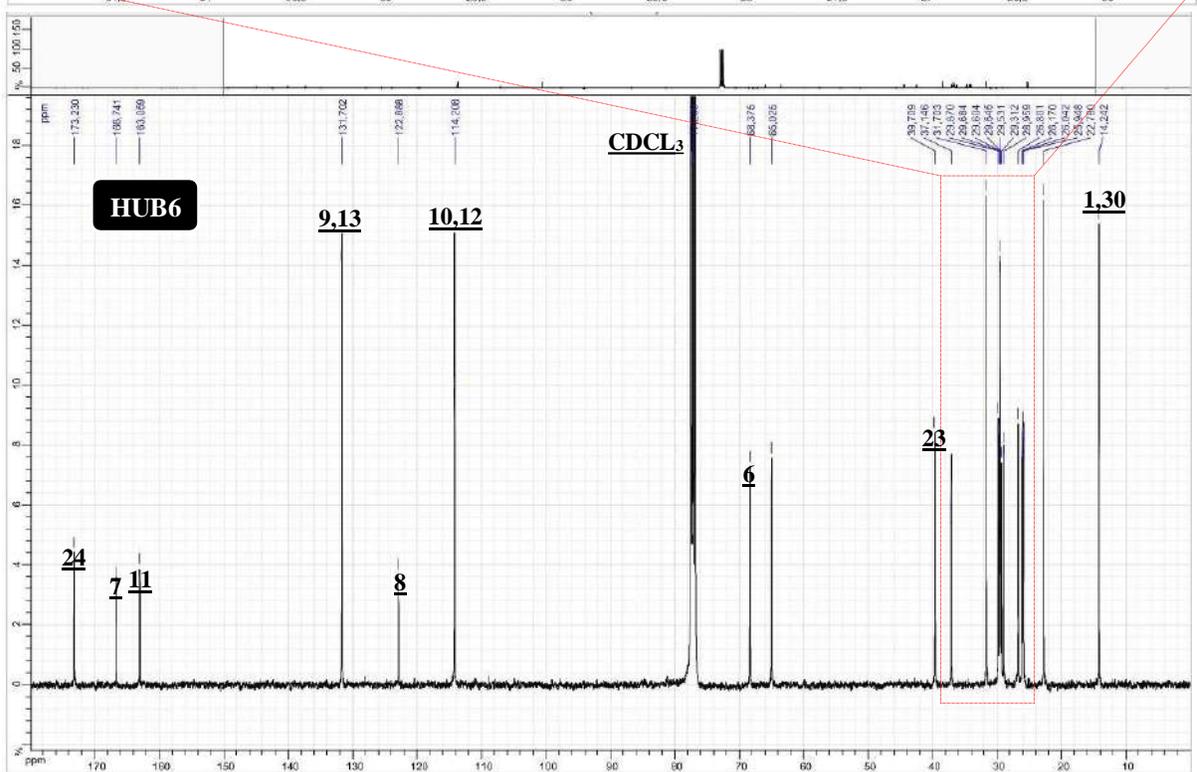
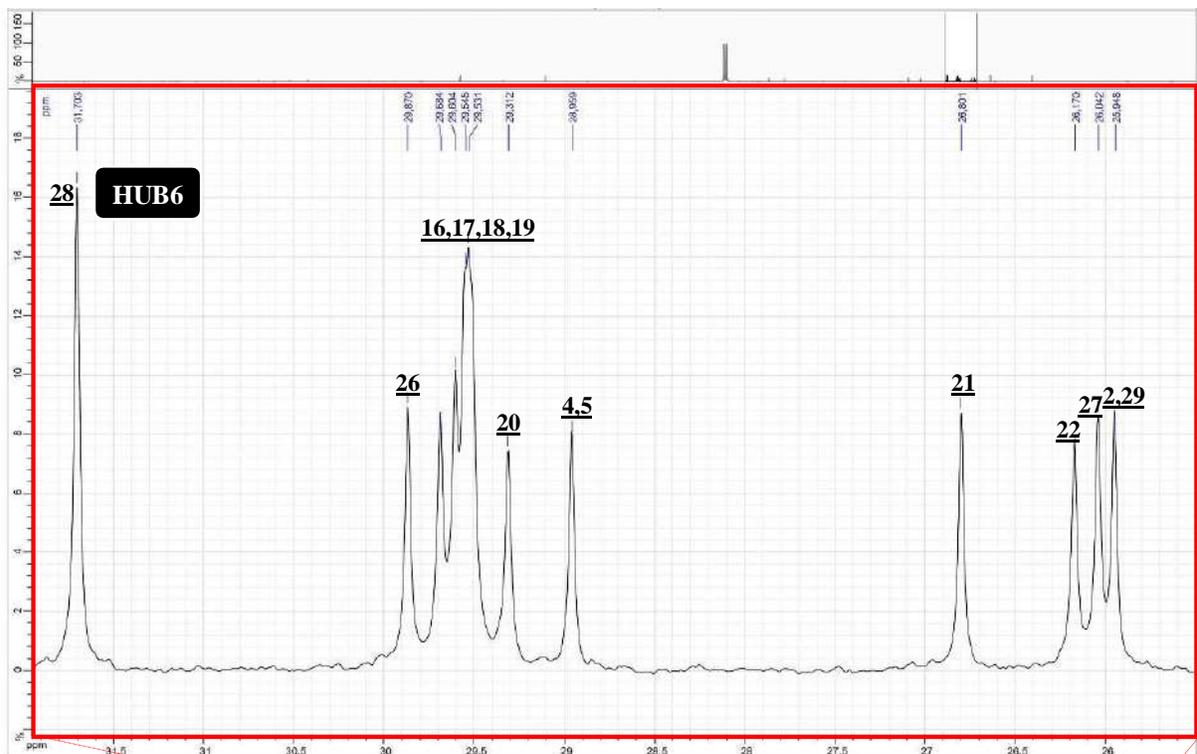
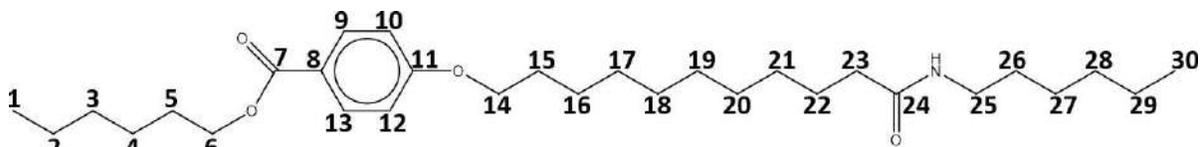


Figura 3.7. Espectro ^{13}C RMN del compuesto HUB6.

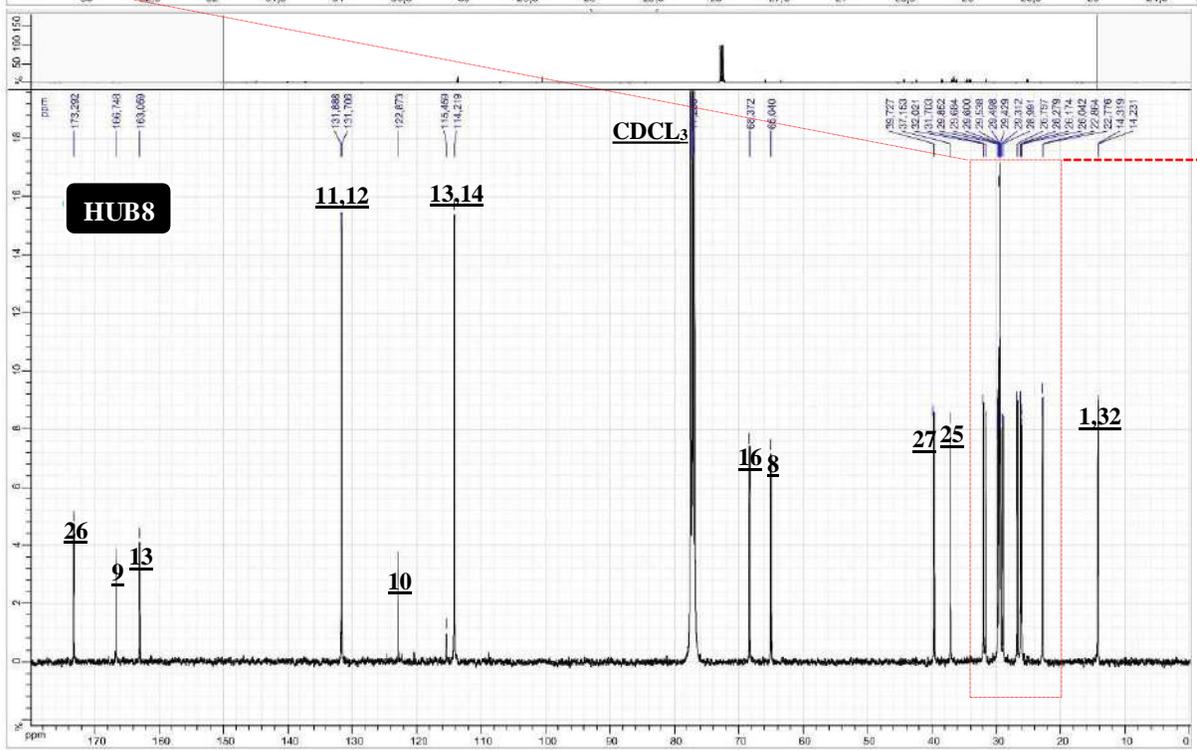
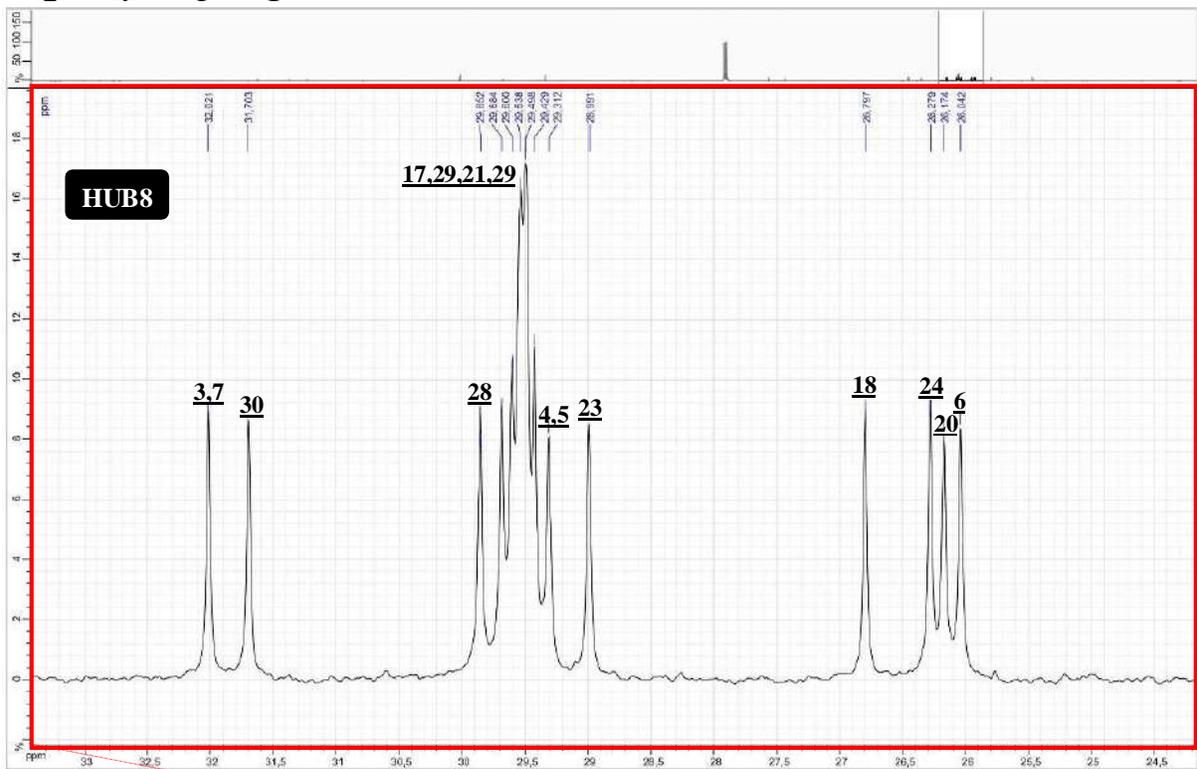
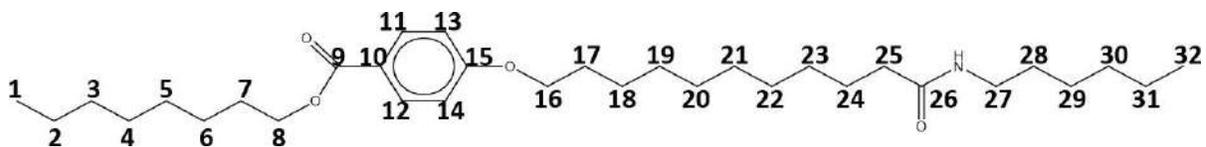


Figura 3.8. Espectro ^{13}C RMN del compuesto HUB6.

3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier sirvió para la verificación de la estructura química de los compuestos sintetizados, a partir de la detección de las bandas de absorción, que contienen las particularidades de los grupos funcionales presentes en los compuestos esperados: HUB4, HUB5, HUB6 y HUB8, los espectros resultantes de esta caracterización se ilustran en la figura 3.9.

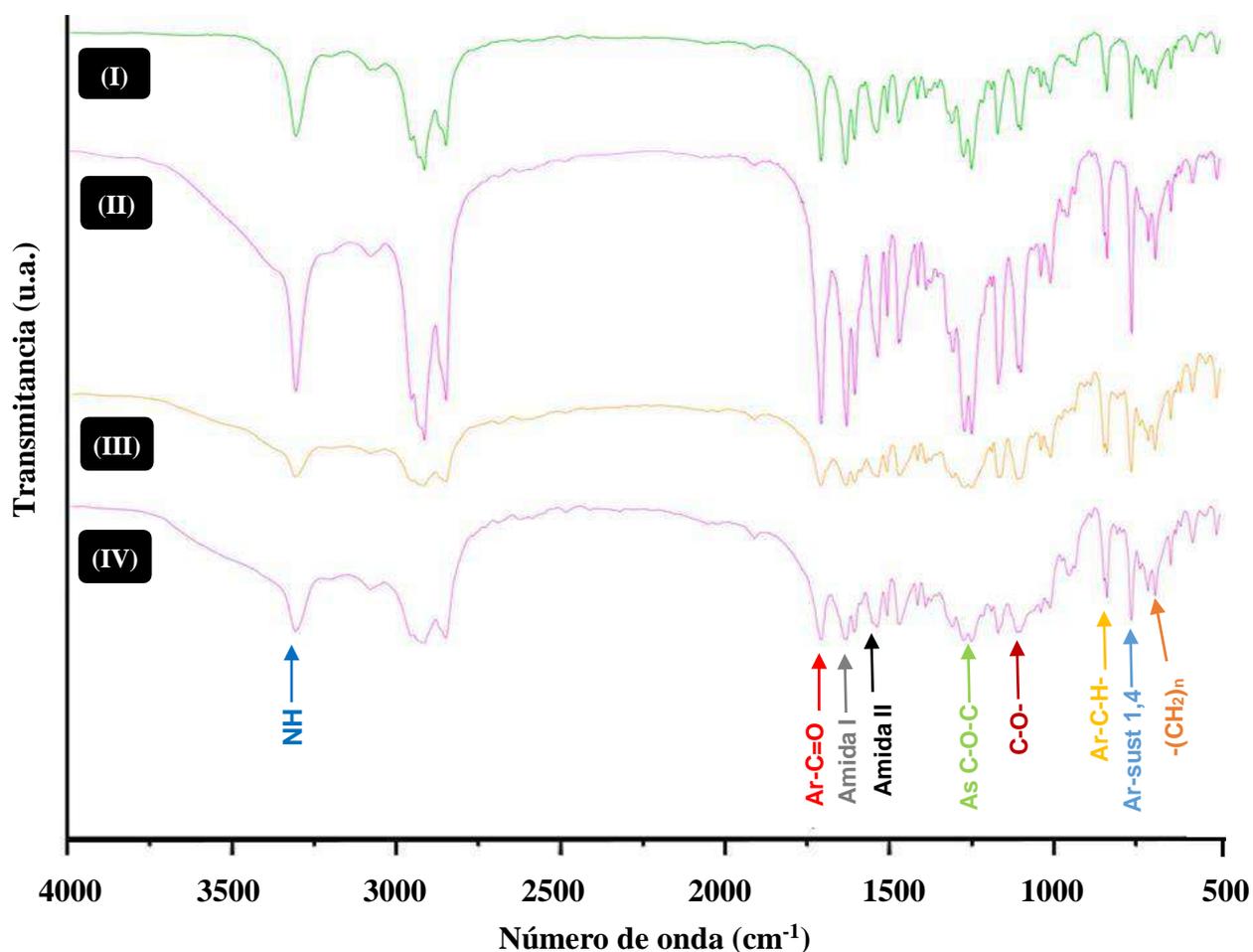
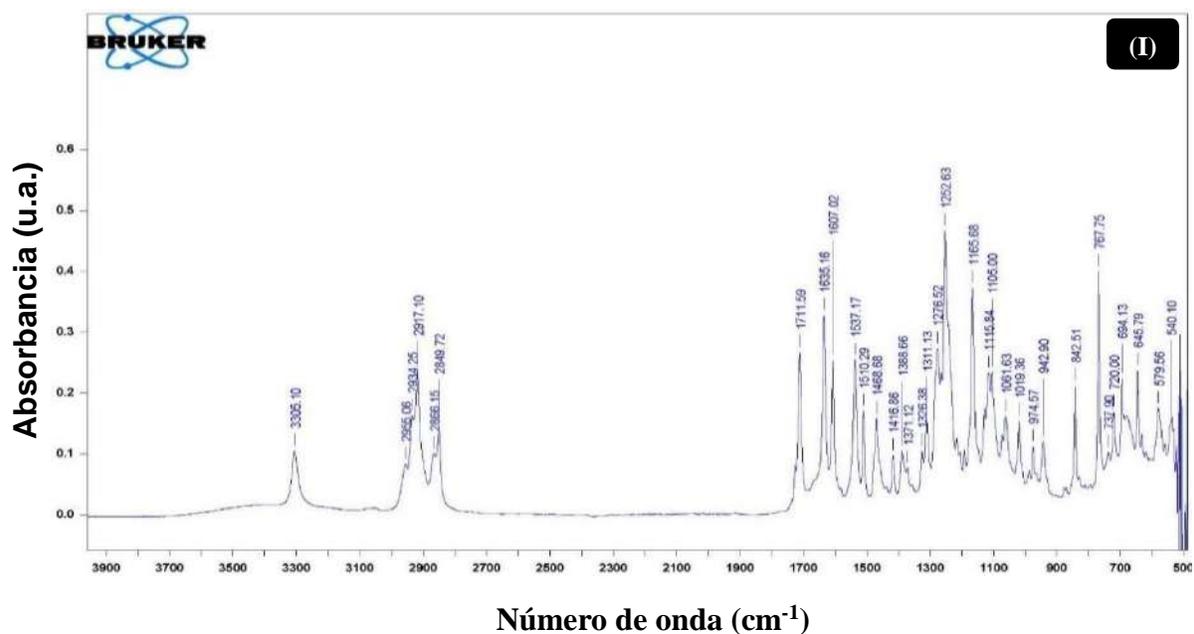
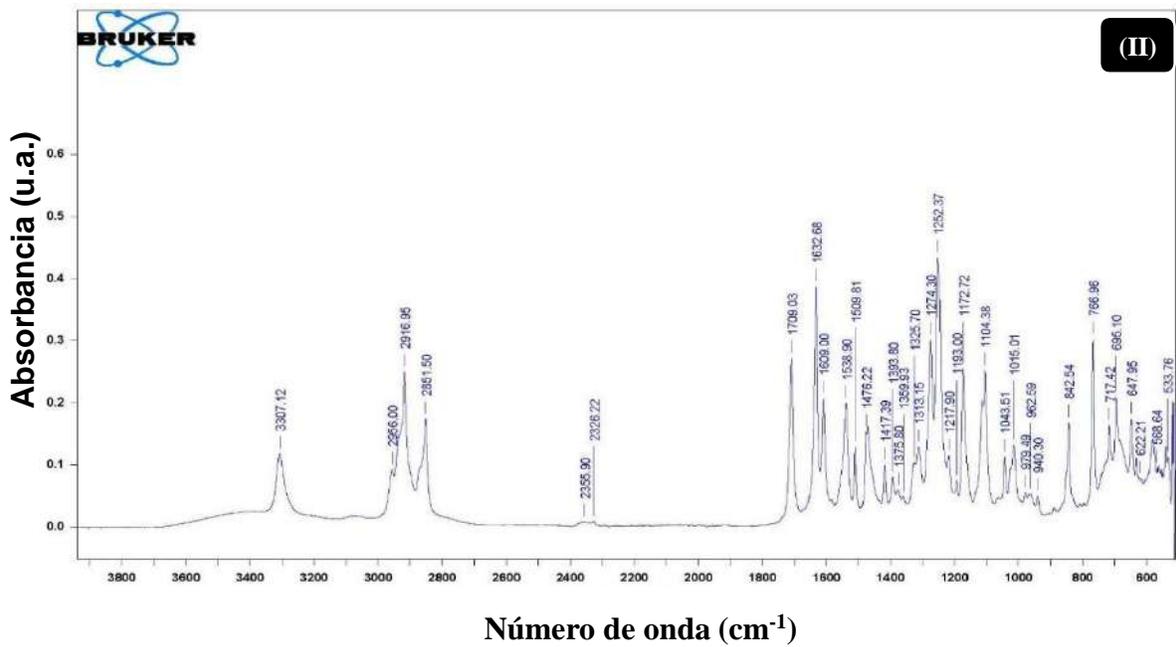


Figura 3.9. Espectros FTIR de los compuestos (I) HUB 4, (II) HUB 5, (III) HUB 6 y (IV) HUB 8.

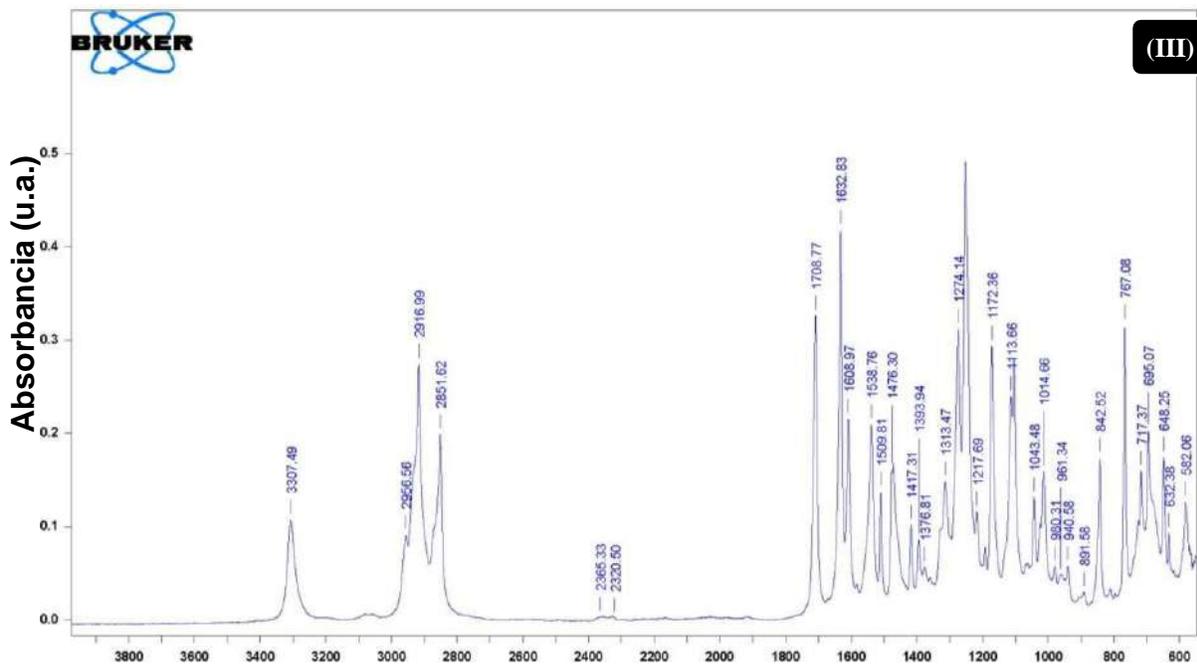
En la figura 3.9, se puede visualizar de manera general los grupos funcionales de interés, de los compuestos sintetizados, como el estiramiento del enlace N – H, estiramientos del enlace ArC=O, las bandas características de las amidas I y II, las bandas correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace éter C–O–C, las bandas relacionadas al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C–O del éster, las bandas correspondientes de la flexión fuera del plano de anillos aromáticos 1, 4-disustituídos y las bandas respecto a las cadenas hidrocarbonadas.

De igual manera se efectuaron los análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con la reflectancia total atenuada (ATR, Attenuated Total Reflection), para los compuestos sintetizados los cuales se muestran a continuación en la figura 3.10 espectros FTIR con ATR de los compuestos (I) HUB 4, (II) HUB 5, (III) HUB 6 y (IV) HUB 8, corroborando de esta manera los grupos funcionales presentes, que fueron propuestos en este trabajo de investigación.





Número de onda (cm⁻¹)



Número de onda (cm⁻¹)

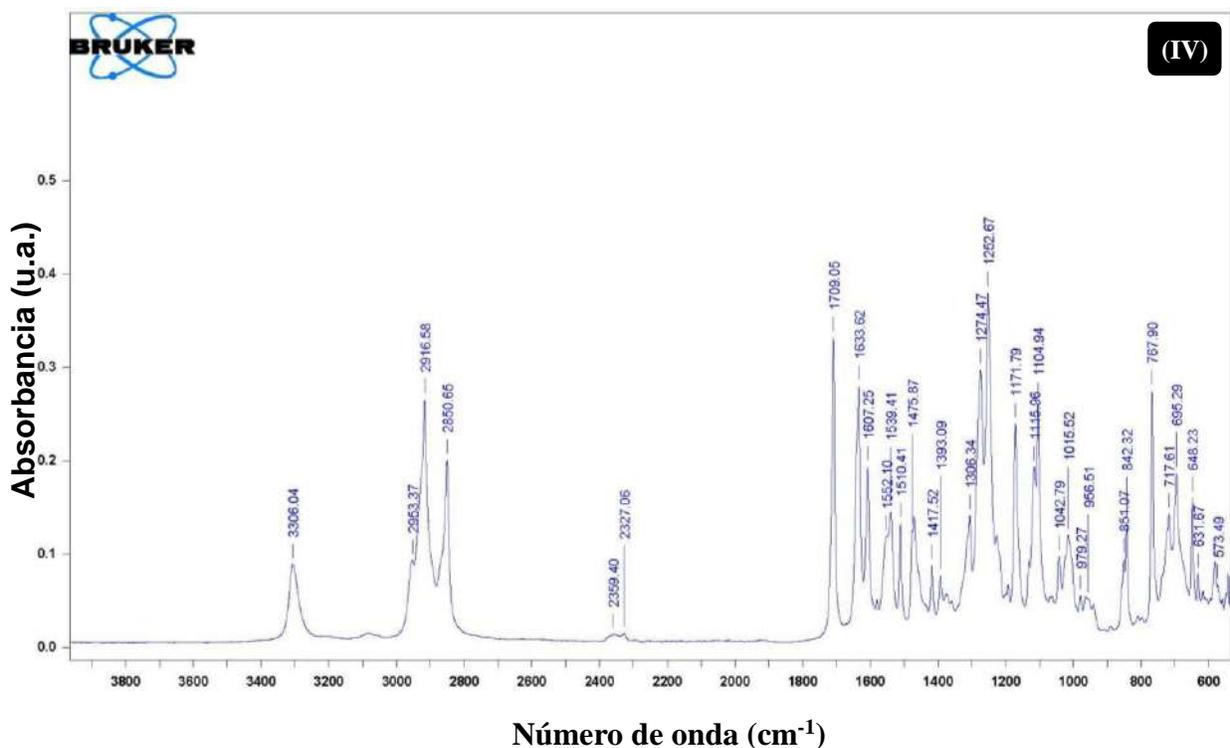


Figura 3.10. Espectros FTIR con ATR de los compuestos (I) HUB 4, (II) HUB 5, (III) HUB 6 y (IV) HUB 8.

Las bandas características de los organogeladores HUB4, HUB5, HUB6 y HUB8 se encuentran detectadas en los siguientes números de onda:

El estiramiento del enlace N–H, perteneciente a las amidas secundarias, se encuentran en 3305, 3307, 3307 y 3306 cm^{-1} , respectivamente.

Los estiramientos del enlace ArC=O correspondiente a los ésteres aromáticos, se localizan en 1711, 1709, 1708 y 1709 cm^{-1} .

Las bandas de las amidas I y II, se detectan en los intervalos 1635, 1632, 1632 y 1633 cm^{-1} y 1537, 1538, 1538 y 1539 cm^{-1} .

Las bandas correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace éter C–O–C son pertenecientes a los éteres, donde uno de los carbonos del enlace corresponde a una cadena alifática y el otro al anillo aromático los cuatro compuestos derivados de amida mostraron las bandas a 1252 cm^{-1} respecto al estiramiento simétrico mientras que en el estiramiento asimétrico se visualizan a 1019, 1015, 1014 y 1015 cm^{-1} , respectivamente.

Las bandas relacionadas al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C–O del éster que se visualizan en 1172,1173,1172 y 1171 cm^{-1} y 1105, 1104,1105 y 1104 cm^{-1} .

Las 2 bandas correspondientes de la flexión fuera del plano de anillos aromáticos 1, 4-disustituídos, se pueden observar para todos los compuestos derivados de amida, en el intervalo de 842 cm^{-1} y la segunda banda para HUB4, HUB6 y HUB8 en el rango de 767 cm^{-1} , mientras que para HUB5, se ilustra en el rango de 766 cm^{-1} .

Las bandas respecto a las cadenas hidrocarbonadas con una prolongación superior a 4 carbonos se localizan en 694 cm^{-1} , para HUB4, mientras que para las demás oligoamidas, se localizan en el rango de 695 cm^{-1} [27,28].

3.4 Análisis Elemental

A través de la caracterización del análisis elemental se consiguió el contenido de los átomos de nitrógeno, hidrógeno y carbono, de los compuestos sintetizados. Se compararon los resultados que fueron obtenidos experimentalmente contra los teóricos, como lo muestra la tabla 3.6, comparativa del análisis elemental de los compuestos sintetizados, experimental vs teórico.

Tabla 3.6. Comparativa del análisis elemental de los compuestos que fueron sintetizados, experimental vs teórico.

Compuesto	Elemento	Composición teórica (%)	Composición experimental (%)
HUB4	C	72.84	55.46
	H	10.26	7.79
	N	3.03	3.09
HUB5	C	73.22	69.89
	H	10.38	9.96
	N	2.94	3.59
HUB8	C	71.23	71.26
	H	10.71	10.23
	N	2.71	2.92

La técnica de análisis elemental fue utilizada como un soporte en este trabajo de investigación, ya que se respalda con las demás caracterizaciones para los compuestos sintetizados, como lo son las espectroscópicas al ser técnicas más determinantes, las cuales muestran que se consiguieron los compuestos deseados; se puede visualizar en el compuesto HUB4, que los valores obtenidos no son tan cercanos respecto a la composición teórica contra la experimental, debido a que los organogeles no pasaron por un proceso de purificación, pero cabe resaltar que al realizarlo se obtiene un menor rendimiento, ya que se pierde parte del producto del compuesto en el proceso.

Por otra parte, el compuesto HUB5 generó resultados aceptables teniendo una variación de la composición teórica versus la experimental de 3.33%, 0.42% y 0.65% para carbono, hidrógeno, y nitrógeno respectivamente. La variación de los resultados generados de las composiciones reales y teóricas, fluctúan en los intervalos semejantes con respecto a la literatura, tal es el caso de Militzer y col. ^[45], ellos sintetizaron el compuesto $C_{38}H_{46}S_2N_5O_3Br$ e hicieron uso del análisis elemental, para obtener los valores de composición real versus teórico de su compuesto, logrando porcentajes de diferencia del 4.17%, 0.10% , 1.05% para carbono, hidrógeno, y nitrógeno respectivamente; finalmente, el organogel HUB8 alcanzó los valores más cercanos de la composición teórica versus la experimental, esto se puede justificar debido a que posee una mayor longitud de la cadena alquílica que contiene el grupo funcional éster en comparación con los demás compuestos.

3.5 Espectrometría de masas

A continuación, en la tabla 3.7, se muestran los resultados obtenidos, de la caracterización de espectrometría de masas, se valora que los fragmentos de más cantidad relativa en torno a la ionización de los compuestos: HUB5, HUB6 y HUB8, incumben a la adición de la masa de la molécula íntegra más un átomo agregado de hidrógeno, de esta manera, se indica la obtención de iones cuasi moleculares, desarrollados por la protonación del ion molecular pertinente.

Tabla 3.7. Comparativa sobre la masa que fue calculada de los iones moleculares esperados y la masa encontrada en los espectros de los compuestos sintetizados.

Compuesto	Masa teórica de la molécula (Da)	Masa experimental del ion molecular (Da)
HUB5	475	476.37
HUB6	489	490.39
HUB8	517	518.42

Los espectros de masa de los organogeladores de tipo amida; HUB5, HUB6 y HUB8 se muestran en seguida en la figura 3.11, como se puede visualizar los compuestos presentan una señal con mayor intensidad en las imágenes, esta señal pertenece al ion molecular, o quasi molecular de los compuestos analizados.

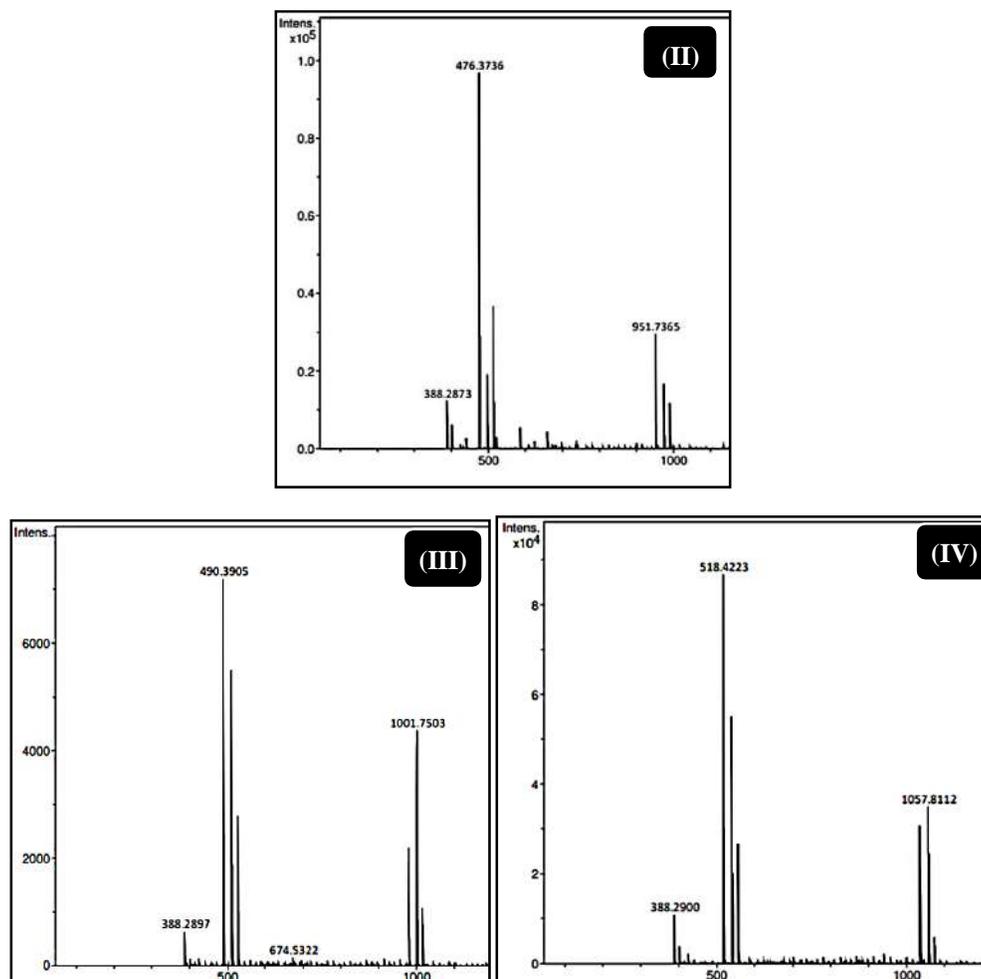


Figura 3.11. Gráficas de los resultados de espectrometría de masas con los compuestos (I) HUB4, (II) HUB5, (III) HUB6 y (IV) HUB8, para identificar el ion molecular.

De acuerdo con los resultados generados se concluye, que los espectros de masas, de los organogeladores de tipo amida, tienen la presencia de los iones moleculares, esto conlleva a la seguridad de coincidencia de las masas moleculares que se calcularon versus las masas encontradas, corroborando de esta manera las estructuras moleculares obtenidas, a través de esta técnica de caracterización.

3.6 Temperatura de Fusión

La temperatura de fusión, se registró en intervalos de la temperatura de fusión, por cada uno de los compuestos sintetizados, con temperaturas de fusión medias a partir de la presencia de la primera gota del compuesto fundido, así como el desvanecimiento de la última partícula en estado sólido, hasta que se volvió completamente líquido, estos resultados se exponen en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Temperaturas de fusión de los compuestos sintetizados.

Compuesto	Temperaturas de fusión medias	Intervalos de la temperatura de fusión	Rango del intervalo de la temperatura de fusión
HUB4	77.5 °C	75 °C – 80 °C	5 °C
HUB5	83.5 °C	82 °C – 85 °C	3 °C
HUB6	84.5 °C	83 °C – 86 °C	3 °C
HUB8	91 °C	90 °C – 92 °C	2 °C

La medición experimental de temperatura de fusión, no tiene valores exactos ya que no se pueden producir compuestos orgánicos sólidos, que contengan una pureza del cien por ciento, debido a que las estructuras cristalinas pueden llegar a tener impurezas, y es por esto que se originan las temperaturas de fusión en intervalos de temperaturas medias.

De acuerdo con la literatura, si en la temperatura de fusión se presenta un rango del intervalo de la temperatura de fusión ≥ 2 °C, quiere decir que el compuesto es relativamente puro^[46], en la tabla 3.8 se tienen los rangos de los intervalos de las temperaturas de fusión: 5 °C, 3 °C, 3 °C, 2 °C, de los compuestos HUB4, HUB5, HUB6 y HUB8, respectivamente, el compuesto que presenta menor pureza es el organogelador HUB4 ya que es mayor a 2 °C, esto se corrobora con los resultados obtenidos en el análisis elemental, y se debe a que el compuesto no pasó por un proceso de

purificación, como lo es, la cristalización, ya que los grupos funcionales del arreglo químico planteado para este proyecto si se obtuvieron, esto puede corroborar con los análisis de FTIR y la RMN y debido a esto, se supone que se puede deber a la pureza del organogel, aunque cabe resaltar que también no todo tiene que ver con la pureza, sino que también se pueden obtener estos resultados debido al método que se emplee,^[46] como por ejemplo Bradley y col., realizaron, una síntesis de amidas, los investigadores emplearon la técnica de acoplamiento, en el cual obtuvieron intervalos de la temperatura de fusión de 104-108 °C, consiguiendo de esta manera el rango del intervalo de la temperatura de fusión de 4 °C, y que a pesar de tener ese rango, se corroboró que sus compuestos sintetizados tenían un grado de pureza del 100%, lo cual fue confirmado mediante la caracterización de HPLC-ELSD^[47].

Se puede resaltar en este trabajo de investigación que se tiene una mejor pureza al aumentar la cadena alquílica, sin necesidad de pasar al organogelador por un proceso de purificación, como se puede observar en el compuesto HUB8, el cual obtuvo un rango del intervalo de fusión de 2 °C.

3.7 Pruebas de gelificación

En la tabla 3.9, se muestran los resultados derivados de la formación de los organogeles. El gelificador y el solvente, se agregaron en un vial de 1.5 ml y se llevó a un baño de arena, donde se calentó, hasta que se hizo visible el estado “sol” del compuesto. Prontamente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se mantuvo en reposo para observar el estado de gel de la mezcla.

Se procedió a emplear el método de inversión del vial. Si las muestras al invertirlas no fluyen hacia abajo durante 30 min a temperatura ambiente se consideraron como organogeles^[48].

Se empleó la concentración de organogelador al 5%, para la ejecución de las pruebas, los tres solventes utilizados para estas pruebas fueron: ciclohexano, acetonitrilo y hexano, para la obtención de los cuatro geles, los geles no exhibieron concentraciones menores de 0.3 % w/v ya que, la cantidad era significativamente muy baja para que se pudieran autoensamblar en los solventes.

Tabla 3.9. Porcentaje de CGC de la gelificación de los organogeles, donde G= gel y G* = gel a $T < 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura baja)

Solvente	Organogelador			
	HUB 4	HUB 5	HUB 6	HUB 8
Hexano	G*(0.4%)	G*(0.5%)	G*(0.4%)	G*(0.4%)
Ciclohexano	G(0.3%)	G(0.3%)	G(0.3%)	G(0.3%)
Acetonitrilo	G(3%)	G(2%)	G(2%)	G(3%)

Se observó que mientras su concentración se acercaba más con respecto a la CGC, los geles aumentaban significativamente su transparencia, esto se puede visualizar en la figura 2.10, los geles empleados en solventes de acetonitrilo y ciclohexano, para HUB5 y HUB6 respectivamente, mostraron resultados aceptables en torno a la gelificación, aunque cabe mencionar que se mostró un aspecto significativamente menos traslúcido en el solvente de n-hexano, mostrando también un comportamiento de gelificación en pocos minutos a temperatura ambiente, al igual de ser el más estable, inclusive a varios meses posteriores a su gelificación.

Determinando una escala de la eficiencia de los solventes manipulados, respecto a los mejores resultados de gelificación (considerando el tiempo de gelificación, la apariencia y la durabilidad al paso del tiempo), se puede exponer en primera instancia al n-hexano posteriormente al ciclohexano y finalmente al acetonitrilo.

Cabe resaltar que existen diversas propiedades para que se lleve a cabo o no, el proceso de gelificación, como las características de solubilidad, es ineludible considerar los efectos químicos (tales como reacciones de neutralización ácido-base interpretadas bajo la teoría de Lewis), estructurales (como presencia de grupos hidrófilos y/o lipófilos y balance de los mismos) y eléctricos (momento dipolar, constante dieléctrica (ϵ), fuerzas de Van Der Waals, de London, electrostáticas, etc.) que conducen a las interacciones mutuas entre el soluto y el disolvente.

Estos fenómenos se encuentran internamente relacionados y sus efectos convergen hacia las manifestaciones eléctricas.

Para que un soluto se disuelva en un líquido, es necesario que el segundo disgregue las moléculas del primero y facilite de esta manera su solvatación; este proceso depende de

la polaridad de las moléculas del soluto y el disolvente y de la constante dieléctrica (ϵ) del solvente, cuanto mayor es la constante dieléctrica de un disolvente, más polar es ^[49]. A continuación en la tabla 3.10, se muestran las constantes dieléctricas (ϵ) de los solventes empleados en las pruebas de gelificación.

Tabla 3.10. Constantes Dieléctricas (ϵ) de los solventes empleados en las pruebas de gelificación

Solvente	Constante Dieléctrica (ϵ)
n-Hexano	2.020
Ciclohexano	2.023
Acetonitrilo	38.800

Como se mencionó en estudios previos de este tipo de organogeles, se demostró, que logran gelificar eficazmente en estos tres solventes, con constantes dieléctricas relativamente bajas, por ejemplo, en el agua no logran gelificar ya que el agua posee una constante dieléctrica de 80.1, debido a que es un solvente con una polaridad alta, es incompatible con los arreglos químicos que tienen cadenas alquílicas hidrófobas las cuales no demuestran particularidades de hidrogenación, ^[27], aunque cabe mencionar que también intervienen otros factores, correlativamente a esto Shubhra Goel y col. ^[34], sintetizaron polímeros lineales, reticulados a base de acrilato que contenían D-galactosa protegida mediante polimerización de radicales libres. Los estudios de gelificación que se realizaron para los polímeros reticulados nombrados: OG10, OG15 y OG20.

La prueba de gelificación se llevó a cabo en 16 solventes orgánicos de diferentes constantes dieléctricas, utilizando el método de inversión del vial, para determinar la cantidad de disolvente absorbido por el polímero.

Los geles demostraron que tampoco gelifican en ambientes altamente polares como el agua, expusieron mayor gelificación en cloroformo cuya constante dieléctrica es de 4.81. A pesar de que la constante dieléctrica que poseen los solventes es importante, también dedujeron que la capacidad de gelificación de un gel polimérico depende de diversos

elementos, incluida la estructura de las cadenas de polímeros, así como la densidad de reticulación.

El comportamiento de gelificación también se basa en el tipo de interacción del gelificante con el disolvente o interacción gelificante-gelificante, como enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals o fuerzas de dispersión, que incluyen fuerzas dipolo-dipolo, inducidas por dipolo instantáneo ^[34].

Por otra parte, Pintu y col. ^[35], sintetizaron, organogeles poliméricos reticulados, derivados del ácido glutámico, 2-(metacrilamido) pentanodioato de dimetilo (Glu-MAC), cuyos compuestos fueron nombrados: OG100, OG200 y OG300, ellos observaron el comportamiento de absorción en solventes orgánicos de diferentes polaridades, como tetrahidrofurano (polar aprótico, constante dieléctrica (ϵ) = 7.5), diclorometano (polar aprótico, ϵ = 9.1), acetona (aprótico polar, ϵ = 20.7), N, N-dimetilformamida (aprótico polar, ϵ = 36.7) y metanol (prótico polar, ϵ = 33). Todos los geles reticulados mostraron un comportamiento de gelificación en los solventes orgánicos mencionados anteriormente, aunque tampoco se logró una gelificación efectiva en agua. Concluyeron que los organogeles tuvieron una gelificación máxima en diclorometano y que, con el aumento de la polaridad del solvente, la relación de gelificación disminuía.

Ellos mencionan que la capacidad de gelificación de los organogeles, generalmente está relacionada con la compatibilidad de cadenas poliméricas con la polaridad de los medios absorbentes, dado que la cadena lateral del organogel reticulado está compuesta de grupos C=O y N-H; ultimaron que la interacción dipolo-dipolo entre el solvente y la red polimérica del organogel juegan un papel importante, en la tasa de penetración del solvente en los organogeles ^[35].

Cabe mencionar que, Tanmoy y col. ^[29], sintetizaron un organogelador basado en un dipéptido anfifílico con una cadena alquílica larga, en el extremo contiene nitrógeno y un grupo carboxílico, en el extremo del resto del dipéptido una variación del número de carbonos. Observaron que la presencia de al menos un aminoácido aromático en el dipéptido es esencial para la gelificación. Encontraron que la concentración mínima de gelificación (MGC) fue de aproximadamente 0.45-0.7 % w/v, en diferentes disolventes orgánicos. Además, la capacidad de gelificación se mejoró significativamente con la conversión de ácidos carboxílicos a carboxilatos de sodio (MGC a 0.3% w/v) ^[29].

Por último, en las pruebas de gelificación se pudo visualizar como se fue tornando la apariencia más translúcida de los geles, al aproximarse cada vez más a la CGC, no se emplearon cantidades de concentración menores a 0.3 %w/v, ya que los organogeladores no podrían ensamblarse eficazmente en los solventes.

3.8 Identificación de interacciones π - π a través de Espectroscopía UV-Visible

La caracterización de Espectroscopía Ultravioleta-Visible, sirve para la detección del fenómeno de autoensamblamiento, que surge en los organogeladores, producido por la existencia de las interacciones que tienen los anillos aromáticos, logrando fuerzas de dispersión entre los mismos, fundamentalmente en la transición del tipo π - π .

A continuación, se ilustra en la figura 3.12, los resultados de las pruebas realizadas a los organogeladores, para la identificación de interacciones π - π , como se puede observar en los espectros de absorción se utilizaron 3 solventes que mostraron buenos resultados en las pruebas de gelificación, los cuales son: el n-hexano (HEX), el ciclohexano (CIC), y el acetonitrilo (ACE) también se usó el etanol (ETA) como referencia, al ser un solvente que no es eficiente para que se lleve a cabo la gelificación en organogeles.

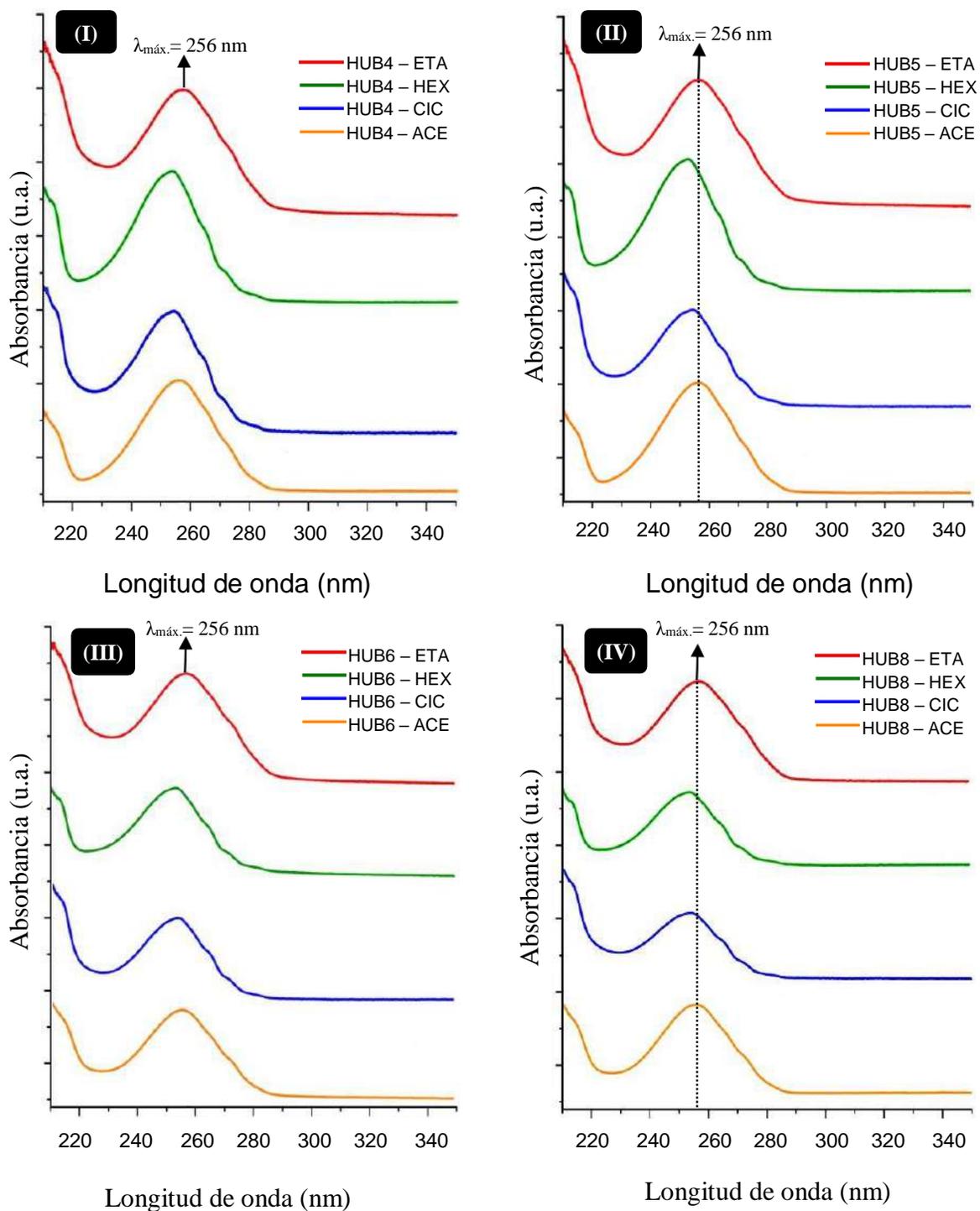


Figura 3.12. Resultados de la espectroscopia ultravioleta visible de soluciones en etanol, n-hexano (HEX), ciclohexano (CIC), y acetonitrilo (ACE) de (I) HUB4, (II) HUB5 (III) HUB6 y (IV) HUB8.

La figura 3.12 ilustra, que las soluciones en etanol, n-hexano, ciclohexano, y acetonitrilo de los organogeles: HUB4, HUB5, HUB6 y HUB8, mostraron los siguientes comportamientos: la solución de HUB4 en etanol, exhibió su valor máximo en el espectro ultravioleta visible, a una longitud de onda máxima de 256 nm, tomando esta longitud de onda como referencia, se tiene que el n-hexano registra un desplazamiento a una longitud de onda menor del valor máximo de 3nm, al igual que el ciclohexano y el acetonitrilo de 1 nm.

Para la solución de HUB5 en etanol, se tiene que, a una longitud de onda máxima de 256 nm, el n-hexano da como resultado, un desplazamiento del valor máximo de 4 nm, el ciclohexano de 3 nm y el acetonitrilo de 1 nm. En relación a la solución de HUB6 en etanol, se consiguieron los mismos valores que la HUB5, respecto al n-hexano y ciclohexano, solo se obtuvo la diferencia de desplazamiento de 2 nm en acetonitrilo.

Finalmente, en la solución de la HUB8, a una longitud de onda máxima de 256 nm, se cuenta con desplazamientos de 4 nm para n-hexano, 3 nm para el ciclohexano y 2 nm para el acetonitrilo. En conclusión, a la identificación de interacciones π - π a través de Espectroscopía Ultravioleta Visible, se constata que la respuesta dada por el solvente acetonitrilo, el cual es un solvente polar, no es tan eficaz como la demostrada por los solventes no polares, como lo son el n-hexano y ciclohexano, ya que en ellos se producen eficientemente las interacciones de apilamiento de los anillos aromáticos, de acuerdo con los resultados obtenidos.

Respecto a las interacciones de tipo π , se debe resaltar que son direccionales, dándoles de esta manera la orientación a los agregados que formaron, se tienen dos maneras en las cuales se exhibe el ordenamiento: los agregados: de tipo H. como cabeza-cabeza, o más comúnmente conocido como cara a cara, en este tipo de arreglo existe la interacción de manera planar por parte de dos anillos aromáticos, presentan desfase del centro de un anillo a la esquina del anillo siguiente, forman un agregado de orden específico, a medida que exista un incremento molecular. Stupp y col. expusieron un conjunto de moléculas obtenidas a partir del tiofeno y de la trans-diamidociclohexano en donde se encontraron apilamientos del tipo H generados por el grupo amida ^[50]. Los agregados de tipo J, son aquellos en los cuáles se es posible el ordenamiento del arreglo borde a cara, lo que lleva

como resultado que un átomo de hidrógeno interactúe en una orientación perpendicular respecto al centro de un anillo ^[51,52].

Se puede constatar que los organogeladores tienen agregados del tipo H, debido al apilamiento π - π y al efecto sinérgico que contiene el puente de hidrógeno, formando de esta manera redes fibrilares de este tipo de agregado ^[53].

3.9 Remoción del colorante Cristal Violeta en solución acuosa

Para las pruebas con el colorante cristal violeta se partió de alícuotas de 1 a 5 ppm, se le añadió a cada una de ellas 1 ml de ciclohexano y 10 mg de organogelador, se logró observar una gelificación selectiva en la capa de ciclohexano, en donde se absorbía fácilmente, el colorante cristal violeta del agua. Se evaluaron cada uno de los organogeles a estas concentraciones mediante la Espectroscopia Ultravioleta Visible.

La naturaleza hidrofóbica del organogelador se puede utilizar para la eliminación selectiva del solvente ciclohexano de mezclas acuosas. En la figura 3.13, se observan los resultados emitidos, de la remoción del colorante, con concentraciones que van de 1 a 5 ppm, de los cuatro organogeladores empleados: HUB4, 5, 6 y 8, las mediciones de esta experimentación, se tomaron después de cuatro horas.

Otra prueba que se ejecutó, fue en intervalos de tiempo. Se realizaron las mediciones en intervalos de 40 minutos a partir del segundo tiempo en el cual fue tomada la medición.

El color de todas las soluciones de colorante desapareció en aproximadamente 240 minutos, los datos muestran una absorción mayor al 90% del colorante cristal violeta. Este tipo de organogeles absorben selectivamente tintes catiónicos debido a la carga negativa asociada con la superficie del organogel.

En seguida, se muestra, la figura 3.14, en la cual se reporta la absorción del colorante cristalvioleta en los organogeles HUB4, 5, 6 y 8, además de que se logra visualizar que la remoción más vertiginosa del colorante cristal violeta, de acuerdo con los resultados, fue con los organogeladores HUB5 y HUB8, logrando obtener 98% de remoción del colorante cristal violeta.

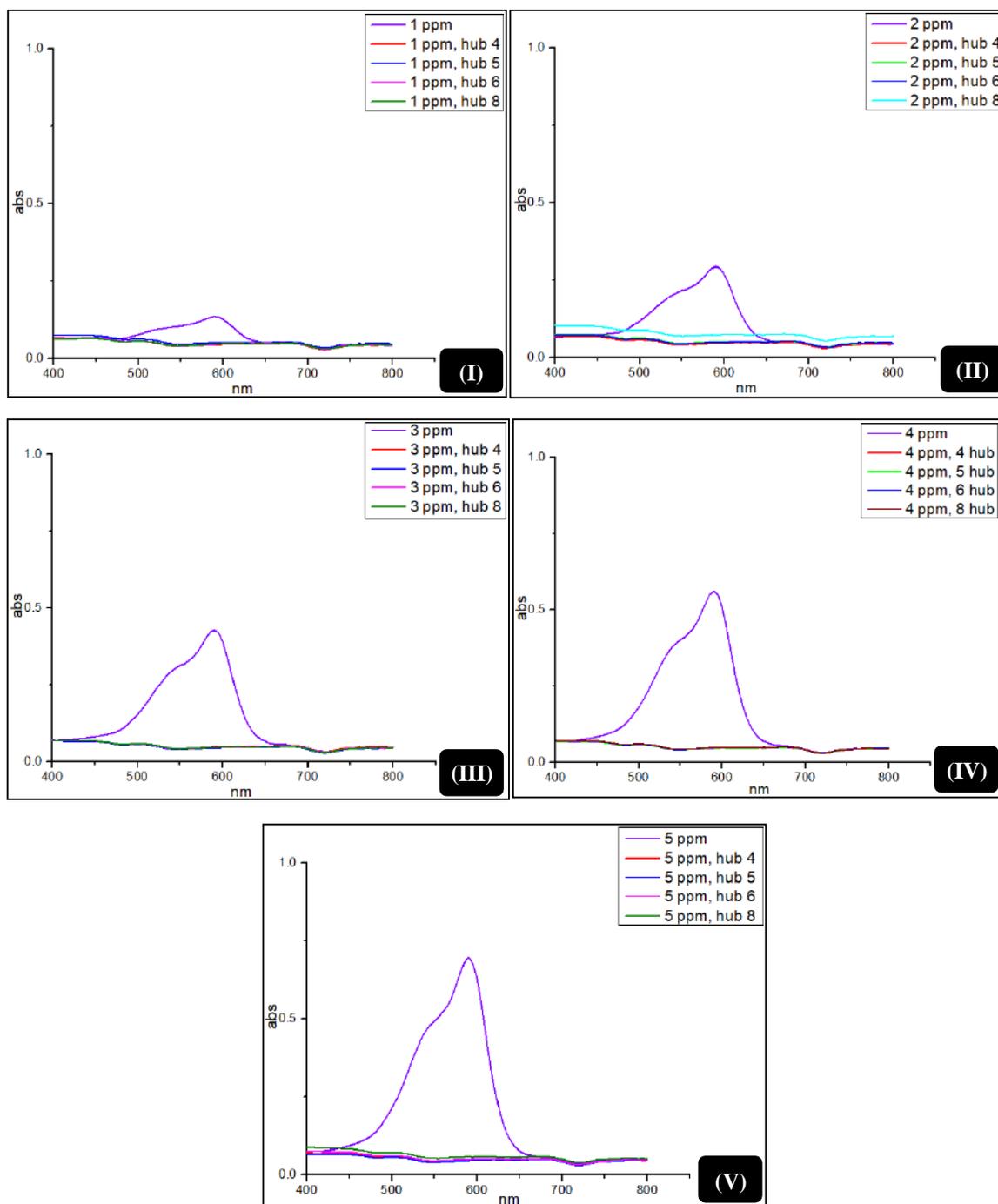


Figura 3.13. Espectros UV-vis de los compuestos HUB 4, 5, 6, y 8, a diversas concentraciones: (I) 1 ppm, (II) 2 ppm, (III) 3 ppm, (IV) 4 ppm y (V) 5 ppm.

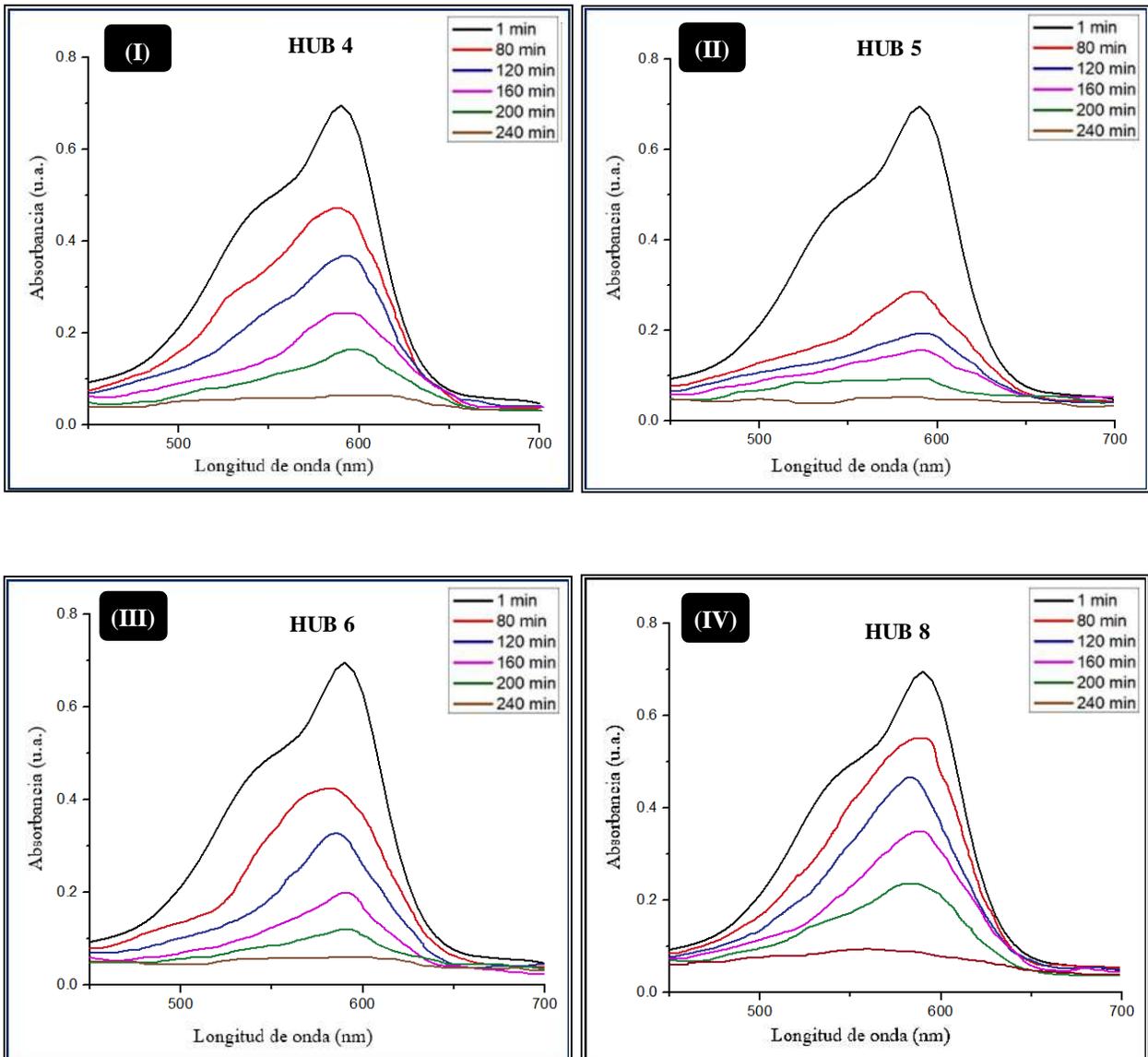


Figura 3.14. Espectros UV-vis de los compuestos HUB 4, 5, 6, y 8, a diferentes intervalos de tiempo: (I) HUB 4, (II) HUB 5, (III) HUB 6 y (IV) HUB 8.

Para la obtención de la curva de calibrado la cual se observa continuación, figura 3.15, correspondiente a la solución madre, fue construida con los valores de absorbancia obtenidos mediante el análisis UV-Vis a cinco diferentes concentraciones. El siguiente gráfico, muestra una tendencia de línea recta, cuya trayectoria es descrita por la ecuación 3.2:

$$y = 0.139x + 0.0062$$

Ecuación 3.2

Donde se tiene:

y = Es la absorbancia medida.

x = Es la concentración del colorante cristal violeta.

La ecuación puede reescribirse como:

$$[Cf] = \frac{Abs - 0.0062}{0.139}$$

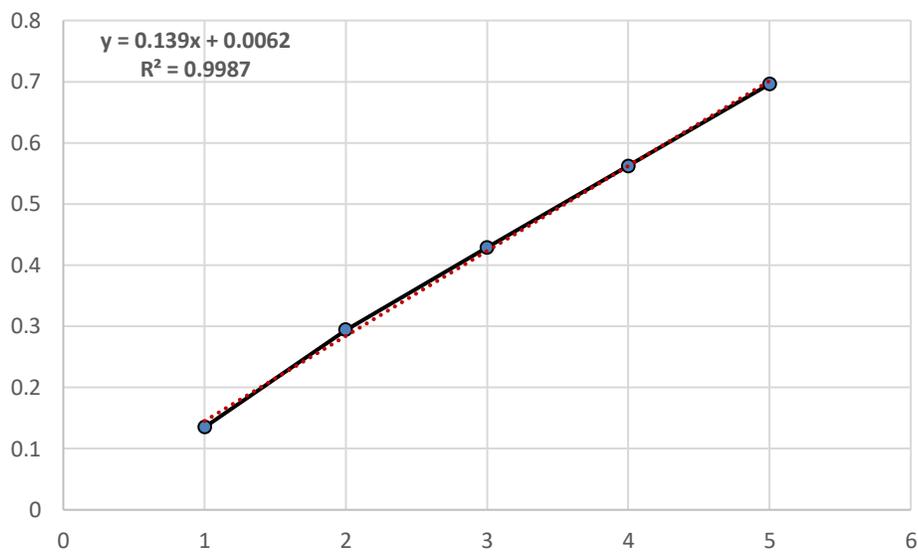


Figura 3.15. Curva de calibrado del colorante cristal violeta, con concentraciones de 1 a 5 ppm.

Para conocer el porcentaje de remoción se utilizó, la ecuación 3.4:

Donde se tiene:

C_o = Concentración inicial.

C_f = Concentración final.

$$\% \text{ de Remoción} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100\%$$

En la figura 3.16, se visualiza el porcentaje de remoción del colorante en función de la concentración, para cada uno de los compuestos sintetizados, donde se gráfica las ppm contra el porcentaje de remoción, se obtuvo un valor límite mínimo de 96% y un valor de límite máximo de 99%, con un promedio de porcentaje de remoción individual de 97% para HUB4 y HUB6, y de 98% para HUB5 y HUB8. Finalmente, en la tabla 3.11, se reporta el porcentaje promedio obtenido de la remoción del colorante cristal violeta, de los 4 compuestos en conjunto.

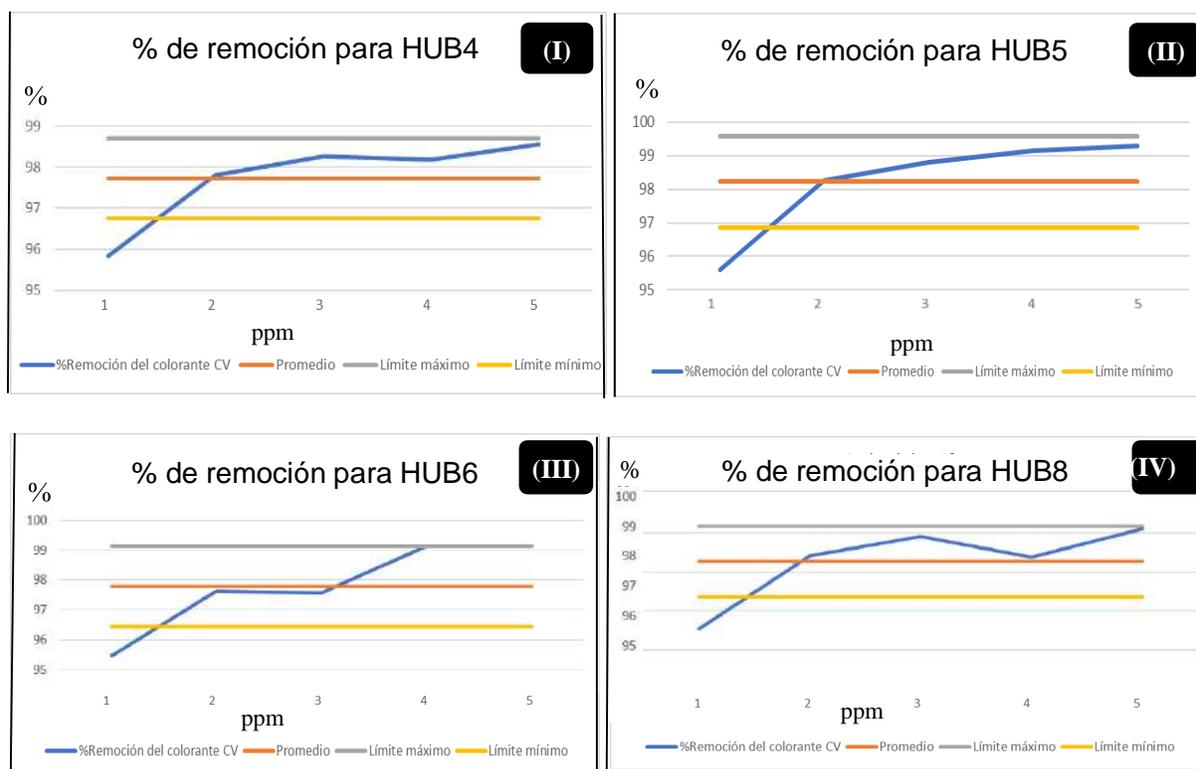


Figura 3.16. Gráficas del porcentaje de remoción individual de los compuestos: (I) HUB4, (II) HUB5, (III) HUB6 y (IV) HUB8 de la remoción del colorante cristal violeta.

Finalmente, el porcentaje promedio obtenido de la remoción del colorante cristal violeta de los compuestos sintetizados, a diferentes concentraciones fue del 97.96%.

A continuación se expone un comparativo del comparativo, de los antecedentes que se tienen reportados empleando organogeladores para la remoción del colorante Cristal Violeta, contra los resultados obtenidos en esta investigación, la tabla 3.12, cuenta con el año de la investigación, el colaborador, los grupos funcionales que están presentes en la estructura del organogel empleado, algunos de los parámetros de experimentación, el tiempo estimado para la remoción, y finalmente el porcentaje de remoción del colorante Cristal Violeta.

Tabla 3.12. Comparación de investigaciones en torno a la remoción del colorante cristal violeta

Año	Colaborador	Grupos funcionales del organogel	Parámetros de experimentación	Tiempo estimado	Remoción de colorante CV (%)
2009	Kar y col.	Ácidos carboxílicos, grupos amida	1 ml de 100 ppm de sol. de colorante cristal violeta	24 h	97%
2015	Bachl y col.	Azo, grupos amida, bencílicos, aromáticos	1×10^{-5} mol/L de sol. de colorante cristal violeta	6 h	95%
2017	Baddi y col.	Aromático, grupos urea hidrofílicos, alquílicos hidrofóbicos	1 ml de sol. de colorante cristal violeta (2×10^{-4} M)	12 h	98.1%
2018	Mohamed y col.	Aromáticos, grupos carbonilo, polisacáridos	30 mg de hidrogel, 50 ml de sol. (pH 7) de 450 mg L^{-1} de colorante cristal violeta, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$	6 h	91%
2019	Leena y col.	Aromáticos, grupos amida, Bencílicos	10 ppm, de colorante cristal violeta	24 h	90%
2020	Shubhra y col.	Aldehídos, alcanos, acrilatos, grupos hidroxí	10 mg de organogel en 1.5 ml de sol. de colorante cristal violeta (0.0125 mg/ml), T. amb.	24 h	93%

2020	Sar y col.	aminoácidos ácidos, éster y una amina,	15 mg de organogel con 3 ml de sol. de colorante cristal violeta	24 h	99%
2023	Álvarez	Grupo éster, grupo amida y aromático	10 mg de organogel, con 5 ml de sol. de colorante cristal violeta, 1 ml de ciclohexano, a una temperatura de 80°C	4 h	97%

Al observar la tabla 3.11, de la comparativa de investigaciones previas de remoción del colorante cristal violeta, es posible visualizar que gran parte de estos antecedentes tienen en común organogeladores que son capaces de formar interacciones similares a los 4 organogeladores propuestos en este trabajo como lo son, las interacciones de Van der Waals, puentes de hidrógeno, entre otras, así como también los arreglos químicos de algunos de ellos son semejantes, tal es el caso de los grupos funcionales; como los aromáticos, los grupos amida y éster, los cuales les conceden cierta polaridad.

Comparando los organogeladores empleados en este trabajo de investigación contra los antecedentes, se tiene que la estructura de los organogeladores de Leena ^[33], poseen grupos funcionales similares, como lo es el grupo amida y aromáticos. En torno al tiempo de remoción del colorante, Bachl y Mohamed ^[30,32], obtuvieron la remoción en 6 horas, mientras que nuestros organogeladores de tipo amida, tardaron en remover el colorante en 4 horas.

En términos de concentración Shubhra^[34], empleó 10 mg de organogel en 1.5 ml de solución de colorante cristal violeta (0.0125 mg/ml), mientras que para nuestros organogeladores se elaboraron, con 10 mg de organogel en 5 ml de solución (15 mg/L), se visualiza que la concentración de los organogeladores empleados fue más concentrada y se ocupó mayor solución de colorante, empleando los mismos 10 mg de organogel que en el antecedente.

Respecto al porcentaje de remoción Kar ^[29], con su conjunto de ácidos carboxílicos basados en dipéptidos anfifílicos obtuvo el mismo porcentaje de remoción, que nuestros compuestos de tipo amida, que fue del 97%.

3.10 Espectroscopia FTIR de temperatura variable

Los geles orgánicos, se ensamblan molecularmente a partir de las fuerzas que genera el puente de hidrógeno. Los grupos amida tienen tres bandas de interés localizadas en los siguientes intervalos: Aproximadamente en el intervalo de 3400 a 3500 cm^{-1} , es posible la localización de amidas libres, en los intervalos de 3100 a 3350 cm^{-1} , se localizan las amidas relacionadas por el puente de hidrogeno, la banda de la amida I, se visualiza en 1685 cm^{-1} , la cual es designada al estiramiento del enlace C=O, aproximadamente en 1530 cm^{-1} se sitúan las amidas secundarias, al igual que la banda amida II referida a la flexión del enlace N-H, así como también en 1540 cm^{-1} se puede localizar la amida, por otra parte el grupo éster interviene en las interacciones dipolares, en esteres aromáticos y se puede identificar, a 1715-1730 cm^{-1} , al estiramiento del enlace libre del grupo funcional carbonilo, mientras que cuando el grupo funcional interviene en interacciones dipolares se puede localizar en el intervalo de 1670-1690 cm^{-1} [54-56].

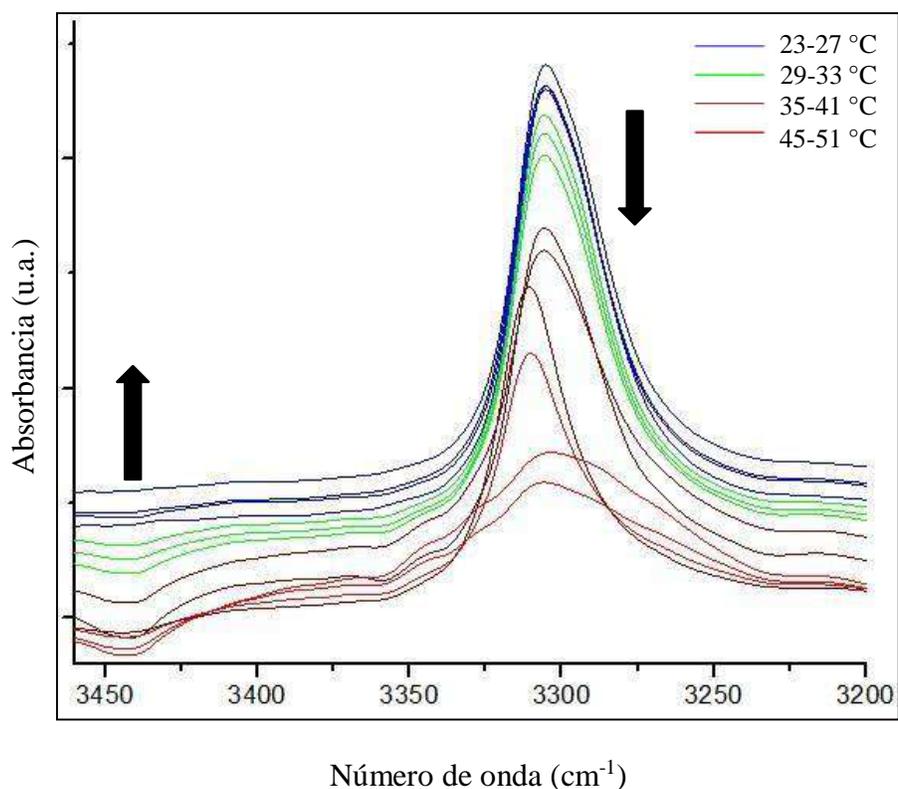


Figura 3.17. Espectro FTIR a temperatura variable de la zona 3475 a 3200 cm^{-1} del compuesto HUB5.

Se puede observar en la ampliación de la zona de 3475 a 3200 cm^{-1} de la figura 3.17, la cual es perteneciente al FTIR, los intervalos donde se puede localizar la amida, se tomó representativamente la curva de tonalidad azul, representativa del espectro HUB5, la cual fue generada a una temperatura de 23 °C; se ilustra solamente una banda de intensidad pronunciada, la cual tiene un valor máximo ubicado a 3321 cm^{-1} , coincidiendo con la señal que es emitida por el grupo funcional amida el cual se asocia por el puente de hidrógeno, esto conlleva a la demostración de que el grupo amida procedente del organogelador HUB5 es el que genera que se formen puentes de hidrógeno supramoleculares.

Al visualizar la última curva de tonalidad roja, en la que se generó un espectro a 51 °C, se observan cambios como, que la banda perteneciente a N–H ha presentado una disminución significativa con respecto a su intensidad, mientras que su máximo valor generó un desplazamiento a números de onda descendientes, situándose ahora a 3310 cm^{-1} ; se puede visualizar una segunda banda situada a 3440 cm^{-1} la cual no aparece en el espectro que fue medido a una temperatura de 23 °C, y que es correspondiente a la señal de los grupos amida libres, se debe resaltar que la muestra a una temperatura de 51 °C ya se puede constituir como un líquido monofásico. Se puede visualizar que, a mayor incremento de la temperatura de la muestra, la banda típica del grupo funcional amida decrece, por el contrario de la banda distintiva del grupo amida libre la cual aparece y se incrementa su intensidad gradualmente.

En el intervalo de temperaturas elevadas de 45 °C a 51 °C, se ilustra que la banda N–H presenta un pronunciado ensanchamiento, también se observa a que a medida en que la temperatura aumenta no logra desaparecer por completo solo se reduce. Esto quiere decir que inclusive a elevadas temperaturas, cuando se tiene una muestra totalmente líquida, algunos grupos amida persisten unidos por puentes de hidrógeno, si bien la anchura de la señal revela que se tiene una amplia distribución de la fortaleza y tipo de estas interacciones, y esto se ve reflejado en los puentes los puentes de hidrógeno remanentes los cuales son debilitados por el desorden que es inducido por la temperatura. Esta banda es más angosta a menor temperatura, como en el intervalo percibido entre 23 °C y 27 °C, debido a esto se concluye que los puentes de hidrógeno son fuertes y de baja dispersión en el organogel [57,58].

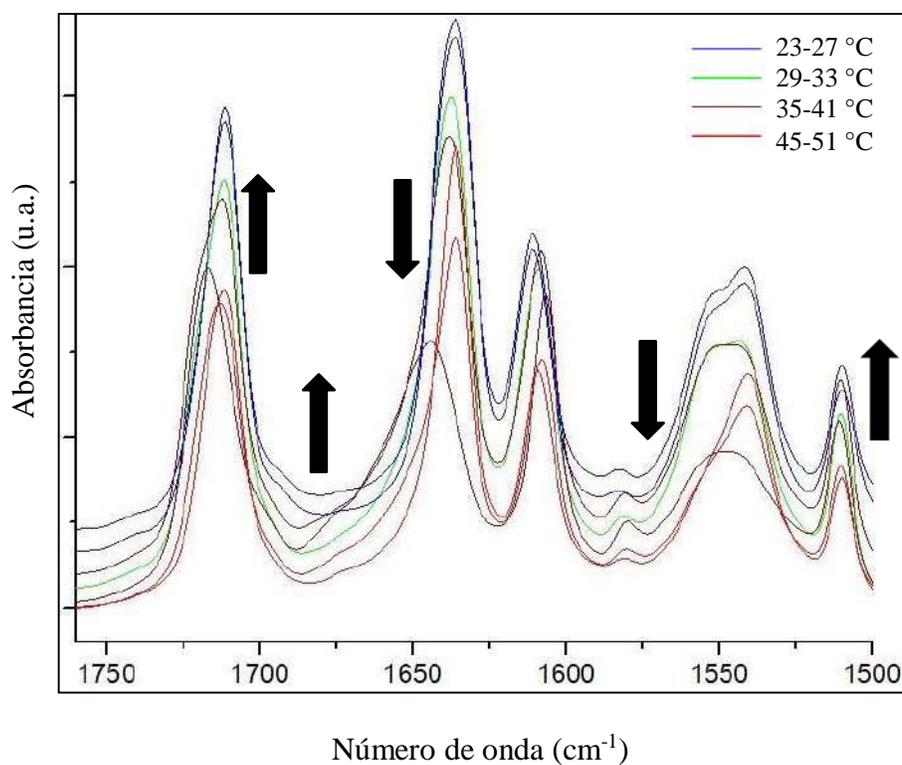


Figura 3.18. Espectro FTIR a temperatura variable de la zona 1750 a 1500 cm^{-1} del compuesto HUB5.

En la figura 3.18, la banda amida II del gel se sitúa en 1551 cm^{-1} , en el último intervalo estudiado de temperatura se hace notar una reducción de su intensidad, y se logra observar una deformación que pareciera un hombro, situándose a 1533 cm^{-1} , el grupo funcional éster el cual es perteneciente al arreglo químico, también ayuda a establecer interacciones no covalentes las cuales dan como resultado la formación de la red autoensamblada la cual es una particularidad del organogel. La señal respecto al estiramiento del carbonilo del éster fue desplazada de 1714 cm^{-1} a 1722 cm^{-1} esto se logra visualizar cuando la medición fue efectuada en estado gel a una temperatura de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ y en estado sol a una temperatura de $51 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

3.11 Criomicroscopía electrónica de barrido (Cryo SEM)

Enseguida, se muestran las micrografías derivadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido por criofractura (FF-SEM), del gel HUB5, obtenido del organogelador sintetizado de tipo amida, de 5 carbonos. En la Figura 3.19 se exponen las micrografías de la muestra que fue sometida a criofractura.

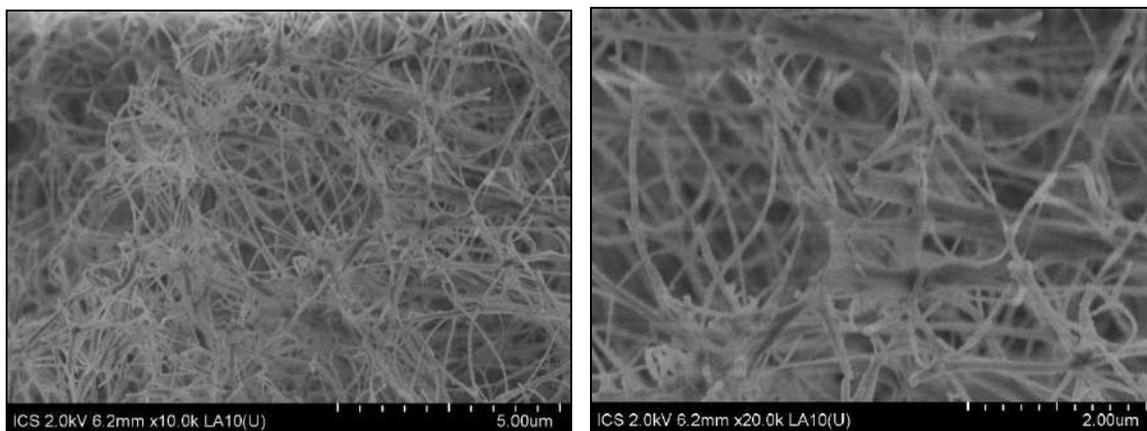


Figura 3.19. Micrografía de FF-SEM de la red fibrilar tridimensional del organogel HUB5.

Como se observa en la figura 3.17, en la sección transversal de los nanotubos la región se muestra más clara que el borde de la estructura, lo cual podría demostrar que los nanotubos son huecos. La escala de la micrografía permite realizar el cálculo de la medida de los nanotubos, los cuales miden en promedio aproximadamente 32 ± 2 nm. También se puede visualizar que la red fibrilar enredada podría favorecer el atrapamiento de los solventes, esto se puede deducir al compararlo con el antecedente, en el cual sintetizaron organogeladores dipéptidos, donde se realizaron estudios morfológicos, se logró observar que los xerogeles demostraron tener una red fibrilar entrelazada altamente reticulada lo cual, fomentó el atrapamiento de una gran cantidad de solventes, lo que explica una mayor agregación de las fibrillas discretas con la ayuda de moléculas del disolvente en el estado del gel correspondiente [32].

Se observa, que respecto a la morfología del compuesto organogelador de tipo amida, de cinco carbonos, el cual dio los mejores resultados de absorción del colorante cristal violeta, posee redes, en las cuales se logra apreciar el autoensamblaje para la formación de

nanotubos. Los resultados arrojan que la morfología de dicho organogel, tienen la capacidad molecular de formar agregados supramoleculares ^[27].

Los compuestos peptídicos, son capaces de formar nanotubos en la red fibrilar, donde son importantes diversos factores como: la longitud de la cadena alquílica, la cual contiene el grupo éster, el anillo aromático que es el encargado de generar la existencia de las interacciones de apilamiento y en conjunto con el grupo amida, quien otorga la trayectoria del puente de hidrógeno, es posible la formación de los nanotubos ^[59-61].

Derivado de la morfología que presenta el organogelador HUB5, se es posible tener diversas aplicaciones en la remoción de colorantes catiónicos, así como también para la remoción de combustibles, entre otras.

CAPÍTULO 4

4. Conclusiones y recomendaciones

Mediante los resultados conseguidos se puede concluir lo siguiente:

Se obtuvieron cuatro derivados en total mediante la síntesis de 4-hidroxibenzoato de n-alquilo, mediante el método de Williamson, así como también se efectuaron las síntesis a partir del 3,5-dihidroxibenzoato de n-alquilo, de cuatro compuestos de tipo bisamida mediante las técnicas de transesterificación y esterificación, sin embargo, se obtuvo un muy bajo rendimiento al secar por completo el producto.

La metodología empleada para este trabajo de investigación, en torno a los compuestos sintetizados a partir del 4-hidroxibenzoato de n-alquilo, dio como resultado, que los rendimientos consiguieran porcentajes, comparativamente admisibles de 77, 76, 78 y 79%.

Mediante las caracterizaciones de la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno y carbono, la Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier, el análisis elemental, la Espectrometría de masas y las pruebas de temperatura de fusión, del producto sólido de cada compuesto, se consiguió demostrar la obtención de los derivados sintetizados, así como también su grado de pureza, se debe mencionar que el compuesto HUB8, consiguió mejores resultados de pureza y rendimiento, cabe resaltar que ninguno de los organogeles fue sometido a un proceso de purificación y sin embargo, se obtuvieron los arreglos químicos planteados en esta investigación, de igual manera se alcanzaron buenos resultados en torno a su aplicación en el colorante.

Estos compuestos lograron gelificar exitosamente en tres solventes orgánicos (hexano, acetonitrilo y ciclohexano); se determinó que al aumentar la cadena alquílica por parte del

grupo éster, se genera un mayor efecto hidrofóbico, con respecto a la eficiencia de los solventes manipulados, se consiguieron los mejores resultados de gelificación primeramente con el solvente n-hexano, posteriormente con el ciclohexano y finalmente con el acetonitrilo, esto se determinó al considerar el tiempo de gelificación, la apariencia y la durabilidad al paso del tiempo.

Por medio de la espectroscopía de ultravioleta visible, fue posible evidenciar las interacciones aromáticas, las cuales benefician la formación de los agregados del tipo H, en los arreglos autoensamblados, que contienen los compuestos de tipo amida.

De acuerdo con los resultados de las pruebas de remoción de colorante y el análisis ultravioleta visible, se concluye que los organogeles propuestos, son apropiados para la remoción del colorante cristal violeta, en medio acuoso, además de que los porcentajes de remoción son comparables, con los de la literatura, alcanzando un promedio de remoción individual del 97% para HUB4 y HUB6, y de 98% para HUB5 y HUB8, con un promedio total de remoción de los 4 organogeladores de tipo amida del 97.96%, los mejores resultados de remoción se consiguieron para el compuesto HUB5; cabe resaltar que en este trabajo se presenta un diseño químico más sencillo en comparación con algunos de los antecedentes.

Debido a los resultados logrados se recomienda que se continúe con la investigación de este tipo de organogeles, con diversos tipos de colorantes, cabe mencionar que el colorante cristal violeta es un colorante catiónico, por lo tanto, se corrobora que las cargas superficiales sobre las partículas de organogel, si afectan la absorción de los colorantes.

Se realizó el estudio FTIR a temperatura variable, para el compuesto de cinco carbonos en donde se logró visualizar la detección de puentes de hidrógeno por parte del grupo amida, e interacciones dipolares por parte del grupo éster, concluyendo que estas interacciones son eficientes y están directamente relacionadas con los grupos funcionales presentes en el compuesto.

El estudio de criofractura para el compuesto HUB5, el cual generó mejores resultados de remoción del colorante, arroja que el puente de hidrógeno por parte del grupo amida, la

longitud de la cadena alquílica que contiene al grupo éster son sustanciales para la formación morfológica de la red fibrilar entrelazada altamente reticulada, se logró visualizar la formación de nanotubos, esto se debe a la prolongación de la cadena alquílica del grupo éster. Debido a sus interacciones supramoleculares, este tipo de compuestos, pueden ser aplicados exitosamente en la remoción de hidrocarburos y colorantes catiónicos.

Bibliografía

- [1] Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. and Hartemann, P. “Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature”. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 214, pp. 442-448, **2011**, <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>.
- [2] Saratale, R., Saratele, G., Chang, J. and Govindwarth S., “Bacterial decolorization and degradation of Azo dyes”. A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, pp.138-157, **2011**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.006>
- [3] Xu R-k, Xiao S-c, Yuan J-h, Zhao A-z. “Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues”. *Biores Technol*, vol. 102, pp. 10293–10298, **2011**, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.089>
- [4] Ghorai S, Sarkar A, Raoufi M, Panda A, Scho`nherr H, Pal S. “Enhanced removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution using a nanocomposite of hydrolyzed polyacrylamide grafted xanthan gum and incorporated nanosilica”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, pp. 4766–4777, **2014**, <https://doi.org/10.1021/am4055657>.
- [5] Dil E, Ghaedi M, Ghaedi A, Asfaram A, Jamshidi M, Purkait M. “Application of artificial neural network and response surface methodology for the removal of crystal violet by zinc oxide nanorods loaded on activated carbon: kinetics and equilibrium study”, *J Taiwan Inst Chem*, vol. 59, pp. 210–220, **2016**, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.023>.
- [6] Barrios Ziolo Leonardo Fabio, Gaviria Restrepo Luisa Fernanda, Agudelo Edison Alexander y Cardona Gallo Santiago Alonso. “Tecnologías para la remoción de colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales”, *DYNA*, vol. 82(191), **2015**, doi: <https://doi.org/10.15446/dyna.v82n191.42924>
- [7] Tanmoy K, Sisir D, Dibyendu D, Anshupriya S, Prasanta Kumar D. “Organogelation and hydrogelation of low-molecular-weight amphiphilic dipeptides: pH responsiveness in phase-selective gelation and dye removal”. *Langmuir*, vol. 25(15), pp. 8639–8648, **2009**, <https://doi.org/10.1021/la804235e>.
- [8] Karan CK, Bhattacharjee M. Self-healing and moldable metallogels as the

recyclable materials for selective dye adsorption and separation. *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8(8), pp. 5526–5535, **2016**, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09831>

[9] Trivedi DR, Dastidar P. “Instant gelation of various organic fluids including petrol at room temperature by a new class of supramolecular gelators”, *Chem Mater*, pp. 1470–1478, **2006**, <https://doi.org/10.1021/CM0523586>

[10] Okesola BO, Smith DK, “Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting - self-assembled gels as smart materials for 33 pollutant removal”, vol. 45(15), pp. 4226–4251, **2016**, <https://doi.org/10.1039/C6CS00124F>

[11] Edwards W, Smith DK, “Cation-responsive silver-selective organogel-exploiting silver-alkene interactions in the gel-phase”, *Chem Commun (Camb)*, pp. 2767–2769, **2012**, <https://doi.org/10.1039/c2cc17854k>.

[12] He Y, Xu M, Gao R, Li X, Li F, Wu X, Xu D, Zeng H, Yuan L. “Two-component supramolecular gels derived from amphiphilic shape-persistent Cyclo 6 aramides for specific recognition of native arginine”, *Angew Chem Int*, vol. 53(44), pp. 11834–11839, **2014**, <https://doi.org/10.1002/anie.201407092>.

[13] Raeburn J, Adams DJ. Multicomponent low molecular weight gelators. *Chem Commun*, vol. 51(25), pp. 5170-5180, **2015**, <https://doi.org/10.1039/c4cc08626k>

[14] Nandi N, Basak S, Banerjee A, Kirkham S, Hamley IW. “Two-component fluorescent-semiconducting hydrogel from naphthalene diimide-appended peptide with long- chain amines: variation in thermal and mechanical strengths of gels” *Langmuir*, vol. 32(49), pp. 13226-13233, **2016**, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02727>.

[15] Reyes-Arellano, Alicia. “Geles moleculares y organogelantes”. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, vol. 11, No. 2, pp. 101-104, **2008**, URI: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405888X2008000200101&lng=es&tlng=es.

[16] Sangeetha, N. M; Maitra, U. “Supramolecular gels: Functions and uses”. *Chemical Society Reviews*, vol. 34(10), pp. 821-836, **2005**, <https://doi.org/10.1039/B417081B>.

[17] Zeng, L., Lin, X., Li, P., Liu, F.-Q., Guo, H., & Li, W.-H. “Recent advances of organogels: from fabrications and functions to applications”. *Progress in Organic Coatings*, vol. 159, pp. 3-8, **2021**, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.10641>

[18] Yu, G., Yan, X., Han, C., & Huang, F. “Characterization of supramolecular gels”. *Chemical Society Reviews*, vol. 42(16), pp. 6697-6722, **2013**, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cs/c3cs60080g/unauth>

[19] Gao, Sheng; Wang, Suansuan; Ma, Jing; Wu, Ying; Fu, Xuwei; Marella, Ravi Kumar; Liu, Kaiqiang; Fang, Yu. “Salt Tunable Rheology of Thixotropic Supramolecular Organogels and Their Applications for Crystallization of Organic Semiconductors”. *Langmuir*, **2016**, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03375>

[20] Okesola, Babatunde O.; Smith, David K.; Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting – self-assembled gels as smart materials for pollutant removal. “*Chem. Soc.*”, **2016**, <https://doi.org/10.1039/C6CS00124F>

[21] P. Kirilov, S. Rum, E. Gilbert, L. Roussel, D. Salmon, R. Abdayem, C. Serre, C. Villa, M. Haftek, F. Falson, F. Pirot.; Aqueous dispersions of organogel nanoparticles – potential systems for cosmetic and dermo-cosmetic applications, “*International journal of cosmetic science*”, vol. 36, pp. 336-346, **2014**, <https://doi.org/10.1111/ics.12131>

[22] Esposito, Cloé L.; Kirilov, Plamen; Gaëlle Roullin, V. Organogels, promising drug delivery systems: an update of state-of-the-art and recent applications, “*Journal of Controlled Release*”, **2017**, <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.12.019>

[23] Hu, Beibei; Sun, Wei; Yang, Baixue; Li, Heran; Zhou, Liuchenzi; Li, Sanming. “Application of Solvent Parameters for Predicting Organogel Formation”. *AAPS PharmSciTech*, vol. 19, pp. 2288-2300, **2018**, <https://doi.org/10.1208/s12249-018-1074-4>

[24] 2017. C. Book, “Crystal Violet,” **2017**
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2161846.htm

[25] Torres-Zúñiga Vicente; Morales-Saavedra Omar G. “Structural and nonlinear optical properties of Crystal-Violet octupolar dyes dispersed in bulk SiO₂-sonogel optical-glasses”, Elsevier, Materials Chemistry and Physics, vol. 133(2-3), pp 1071–1082, **2012**, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.02.018>

[26] Ledezma-Martínez J. L.; Rojas-Valencia O. G.; Estrada-Flores M. “Efecto de la reutilización de la fibra de carbón activado en la remoción de azul de metileno en solución acuosa”, pp. 5-12, **2020**, URI: <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/28576>.

[27] Zapién Castillo, S. “Síntesis y autoensamblaje de organogeladores tipo amida para la obtención de nanotubos”, **2020**. <https://rinacional.tecnm.mx/jspui/handle/TecNM/3179>.

[28] Montes Patiño, J. J. “Preparación de organogeladores monhubida para la remoción de combustibles en mezclas bifásicas”. **2021**, doi: http://51.143.95.221/bitstream/TecNM/5087/2/G13070925_donacion_tesis_bib.pdf

[29] Kar, Tanmoy; Debnath, Sisir; Das, Dibyendu; Shome, Anshupriya; Das, PrasantaKumar. Organogelation and Hydrogelation of Low-Molecular-Weight Amphiphilic Dipeptides: pH Responsiveness in Phase-Selective Gelation and Dye Removal. “Langmuir.” vol. 25(15), pp. 8639–8648, **2009**, <https://doi:10.1021/la804235e>.

[30] Bachl, J.; Oehm, S.; Mayr, J.; Cativiela, C.; Marrero-Tellado, J. J.; Díaz, D. D. Supramolecular Phase-Selective Gelation by Peptides Bearing Side-Chain Azobenzenes: Effect of Ultrasound and Potential for Dye Removal and Oil Spill Remediation. “Int. J. Mol. Sci.” vol. 16(5), pp. 11766–11784, **2015**, <https://doi.org/10.3390/ijms160511766>.

[31] Baddi, Sravan; Palanisamy, Aruna. “Thermal and ultrasound induced gelation of bis(acyl -semicarbazides)—Investigations on the anion tuning and dye adsorbing properties of their gels”. Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 260, pp. 711–719, **2017**, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.028>

[32] Mohamed, R.R., Abu Elella, M.H., Sabaa, M.W. et al. “Synthesis of an efficient adsorbent hydrogel based on biodegradable polymers for removing crystal violet dye from aqueous solution”. Cellulose, vol. 25, pp. 6513–6529, **2018**,

<https://doi.org/10.1007/s10570-018-2014-x>.

[33] Majumder, L., Chatterjee, M., Bera, K., Maiti, N. C., & Banerji, B. "Solvent-assisted tyrosine-based dipeptide forms low-molecular weight gel: Preparation and its potential use in dye removal and oil spillage separation from water". ACS omega, vol. 4(11), pp. 14411-14419, **2019**, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01301>

[34] Shubhra Goel, Jacob, Josemon. D-galactose-based organogelator for phase-selective solvent removal and sequestration of cationic dyes. "Reactive and Functional Polymers", vol. 157, pp. 104766, **2020**, <https://doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.10476>

[35] Sar, Pintu; Roy, Saswati Ghosh; De, Priyadarsi; Ghosh, Sipra. Synthesis of Glutamic Acid Derived Organogels and their Applications in Dye Removal from Aqueous Medium. "Macromolecular Materials and Engineering", vol. 305(4), pp. 1900809, **2020**, <https://doi:10.1002/mame.201900809>

[36] Laurella, Sergio Luis. "Resonancia magnética nuclear: Una herramienta para la elucidación de estructuras moleculares", Universidad Nacional de La Plata. 1^{ra} ed. **2017**, <file:///C:/Users/Personal/Downloads/781-3-2589-1-10-20171128.pdf>.

[37] Garrido, Raine, Vélez, Herman, & Vélez, Vicente. "Resonancia magnética nuclear: nuevas aplicaciones en la cuantificación y la evaluación de intermediarios de vacunas basadas en polisacáridos". Vaccimonitor, pp. 35-42, **2013**, http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1025028X2013000100007&lng=es&nrm=iso

[38] Piqué, Teresa M., & Vázquez, Analía. "Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento". Concreto y cemento. Investigación y desarrollo, vol. 3(2), pp. 62-71, **2012**, http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-

[39] Ranade, Vasant.; Analytical Chemistry - A Modern Approach to Analytical Science. "Ed. American Journal of Therapeutics", vol. 13(1), pp. 91, **2006**, <https://doi.org/10.1097/01.mjt.0000203907.10428.5a>

[40] Pavia, Donald L.; Kriz, George S., Jr.; Lampman, Gary M; Introduction to organic laboratory techniques: a contemporary approach. "Philadelphia: Saunders", **1976**, <https://lib.ugent.be/catalog/rug01:000094516>

[41] Pérez Porto, J.; Gardey, A.; Punto de fusión - Qué es, aplicaciones, definición y concepto: **2013**, <https://definicion.de/punto-de-fusion/>

[42] Freitas, C., Giordani, D., Lutckemier, R., Gurak, P., Cladera, F., & Damasco, L. "Extraction of pectin from passion fruit peel assisted by ultrasound". ScienceDirect, vol. 71, pp. 110-115, **2016**, doi:https: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.03.027>

[43] Camelino, Sebastián Omar y col. "Optimización de un procedimiento para la determinación de oro mediante espectrofotometría UV/Vis". Matéria (Rio J.) No. 23 (2), **2018**, <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180002.0342>

[44] Melick, D.; Herber, R. H.; Cameron, David G.; Grasselli, Jeannette G, Variable Temperature FTIR Spectroscopy of Inorganic Cyanide Complexes, "International Conference on Fourier and Computerized Infrared Spectroscopy", vol. 553(1), pp. 400, **1985**, <https://doi.org/10.1117/12.970879>

[45] Militzer, S.; Phuong, T. T. M.; Mésini, P. J.; Ruiz-Carretero, A. Tuning the Optical and Self-Assembly Properties of Diketopyrrolopyrrole Semicarbazone Derivatives through Hydrogen Bonding. ChemNanoMat **2018**, 4 (8), 790–795. <https://doi.org/10.1002/cnma.201800192>.

[46] Hart, D. J.; Hart, H.; Hadad, C. M.; Craine, L. E. Laboratory Manual, Organic Chemistry: A Short Course, 13th ed.; Brooks/Cole Cengage Learning: Belmont, **2012**.

[47] Valeur, E.; Bradley, M. PS-IIDQ: A Supported Coupling Reagent for Efficient and General Amide Bond Formation. Tetrahedron **2007**, 63 (36), 8855–8871. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.06.019>

[48] Chung, Young-Me; Simmons, Kevin L.; Gutowska, Anna; Jeong, Byeongmoon. "Sol-Gel Transition Temperature of PLGA - g - PEG Aqueous Solutions". Biomacromolecules, vol. 3(3), pp. 511–516, **2002**, <https://doi:10.1021/bm0156431>

[49] Neira, M. C., Jiménez, F., & D'León, L. F. P.; Influencia de la constante dieléctrica en la solubilización del diazepam, "Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas", vol. 3(4), pp. 37-61, **1980**, <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rccquifa/article/view/56657>

- [50] Tsai, W. W., Tevis, I. D., Tayi, A. S., Cui, H., & Stupp, S. I. (2010). Semiconducting Nanowires from Hairpin-Shaped Self-Assembling Sexithiophenes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(45), 14778–14786. <https://doi.org/10.1021/jp105227p>
- [51] 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.
- [52] Hakim, A.; Hoque, S.; Ullah, S. M. Decolorization of Methyl Red by *Staphylococcus Saprophyticus* Strain AUCASVE3 Isolated from Textile Effluent. *Environ. Asia* **2014**, 7 (1), 32–38. <https://doi.org/10.14456/ea.2014.6>.
- [53] Pratihari, P.; Ghosh, S.; Stepanenko, V.; Patwardhan, S.; Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D. A.; Würthner, F. Self-Assembly and Semiconductivity of an Oligothiophene Supergelator. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 1070–1078. <https://doi.org/10.3762/bjoc.6.122>.
- [54] Di, Y.; Hong, W.; Dai, J. Investigation of Self-Assembly of Two-Component Organogel System Based on Trigonal Acids and Aminobenzothiazole Derivatives. *J. Nanomater.* **2013**, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2013/498292>.
- [55] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. Structure Determination of Organic Compounds, 4th ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, **2009**. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>
- [56] Field, L. D.; Sternhell, S.; Kalman, J. R. Organic Structures from Spectra, 4th ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, England, **2008**.
- [57] Christ, E.; Blanc, C.; Al Ouahabi, A.; Maurin, D.; Le Parc, R.; Bantignies, J. L.; Guenet, J. M.; Collin, D.; Mésini, P. J. Origin of Invariant Gel Melting Temperatures in the C-T Phase Diagram of an Organogel. *Langmuir* **2016**, 32 (19), 4975–4982. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00995>.
- [58] Palui, G.; Simon, F.-X.; Schmutz, M.; Mesini, P. J.; Banerjee, A. Organogelators from Self-Assembling Peptide Based Dendrimers: Structural and Morphological Features. *Tetrahedron* **2008**, 64 (1), 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.10.061>.

[59] Fleming, S.; Ulijn, R. V. Design of Nanostructures Based on Aromatic Peptide Amphiphiles. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (23), 8150–8177. <https://doi.org/10.1039/C4CS00247D>

[60] Díaz, N.; Simon, F.-X.; Schmutz, M.; Mésini, P. Self-Assembled Nanotubes in Organic Solvents. *Macromol. Symp.* **2006**, 241 (1), 68–74. <https://doi.org/10.1002/masy.200650910>.

[61] Eisele, D. M.; Knoester, J.; Kirstein, S.; Rabe, J. P.; Vanden Bout, D. A. Uniform Exciton Fluorescence from Individual Molecular Nanotubes Immobilized on Solid Substrates. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4 (10), 658–663. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.227>.