



**EL LORO HUASTECO**  
**Órgano de Divulgación Científica y Tecnológica del**  
**Instituto Tecnológico Superior de Pánuco**

**Memorias del 1er Seminario de Investigación Multidisciplinario Interinstitucional 2019**  
**Instituto Tecnológico Superior de Pánuco**  
**Instituto Tecnológico Superior de Ébano**

---

**Diseño de materiales supramoleculares y su aplicación en la  
eliminación de contaminantes ambientales**

Ramírez Salas Virginia  
Moreno Martínez Beatriz Eugenia  
Alarcón Ruiz Erika  
Ordoñez Pacheco Luis Daniel  
López García Karla Sarahí  
Rubio Cruz Ernesto Francisco  
Email autor corresponsal:  
Área de participación:

*Instituto Tecnológico de Ciudad Madero*  
*Instituto Tecnológico de Nuevo León*  
*Instituto Tecnológico de Ciudad Madero*  
*Instituto Tecnológico de Ciudad Madero*  
*Instituto Tecnológico de Ciudad Madero*  
*Universidad Veracruzana*  
*virginia.itcm.tecnm@gmail.com*  
*Ingeniería Química*

**RESUMEN**

Existen novedosos materiales que han llamado la atención de los científicos, físicos y biofísicos: los geles moleculares o geles supramoleculares. Los organogeles son sistemas semisólidos, en el que una fase líquida se inmoviliza por una red tridimensional, compuesta de oligómeros autoensamblados o entrelazados. Los estudios realizados con respecto a organogeles, han establecido que se obtienen a partir de polímeros, proteínas y compuestos inorgánicos, pero también de polímeros orgánicos de bajo peso molecular, *los oligómeros*. Los derrames de petróleo en los océanos han ocasionado severos daños, muchos de estos son irreversibles generando la pérdida de ecosistemas marinos, tal es el caso de la empresa British Petroleum en el año 2010. Por ello, existe la necesidad de producir materiales que contengan o impidan el rápido esparcimiento del hidrocarburo en el océano, además de poder recuperar el crudo de manera rápida y efectiva. Otro de los problemas frecuentes en aguas contaminadas, es la presencia de gran cantidad de metales pesados, fenoles, compuestos organoclorados, colorantes y algunos componentes tóxicos como los fertilizantes sintéticos. Debido a esto, se han diseñado novedosos materiales supramoleculares aplicados en la remediación ambiental y empleados específicamente en el tratamiento de aguas contaminadas. Estos materiales, se forman por el autoensamblaje de bloques de bajo peso molecular, obtenidos a través de la Síntesis Orgánica simple. Los oligómeros o materiales supramoleculares, obtenidos que contienen en su estructura particularmente carbonos no quirales, al entrar en íntimo contacto con líquidos orgánicos, presentan un autoensamblaje ordenado y con ello forman una red tridimensional.

**Palabras claves:** supramoleculares, geles, organogeles, autoensamblados, quirales.

## ABSTRACT

There are novel materials that have attracted the attention of scientists, physicists and biophysicists: molecular gels. Organogels are semi-solid systems, in which a liquid phase is immobilized by three-dimensional network, composed of self-assembled or interlaced oligomers. Studies with respect to organogels have established that they are obtained from polymers, proteins and inorganic compounds, but also from low molecular weight organic polymers, the oligomers. Oil spills in the oceans have caused severe damage, many of these are irreversible causing the loss of marine ecosystems and such is the case of the British Petroleum company in 2010. Therefore, there is a need to produce materials that contain or prevent the rapid spread of hydrocarbon in the ocean, in addition to recover oil quickly and effectively. Another frequent problem in polluted water is the presence of a large amount of heavy metals, phenols, organochlorine compounds, dyes and some toxic components such as synthetic fertilizers. Due to this, novel supramolecular materials applied in environmental remediation and specifically used in the treatment of contaminated water have been designed. These materials are formed by the self-assembly of low molecular weight blocks, obtained through simple Organic Synthesis. The oligomers or supramolecular materials, obtained that contain in their structure particularly non-chiral carbons, Comes into intimate contact with organic liquids, have an orderly self-assembly that comes out form three-dimensional network.

**Key words:** supramolecular, gels, organogels, self-assembled, chiral.

## INTRODUCCIÓN

El agua, es uno de los recursos naturales más preciados en el mundo y a pesar de ser tan abundante en nuestro planeta, tan solo el 3 % se contempla para el consumo humano mientras que el 97% está distribuida en mares y océanos. Los derrames de petróleo en el mar, han ocasionado un daño irreversible en el medio ambiente y al ecosistema marino principalmente, como el desastre en el golfo de México ocasionado por la empresa British Petroleum en el año 2010. Ante esta problemática y aunado a los imprevistos accidentes ambientales de esta índole, existe la necesidad de crear materiales que contengan los derrames de crudos y se pueda recuperar el petróleo. Los dispersantes, sorbentes y solidificadores son materiales comunes que cumplen con este propósito. Sin embargo, para estos materiales, existen limitantes en cuanto a la contención del crudo derramado. Tal es el caso de los solidificadores poliméricos no pueden mezclarse con aceites viscosos y la recuperación del aceite de los geles del polímero se torna complicada. Algunos materiales provenientes de ácidos carboxílicos y amidas las cuales son susceptibles a de formar uniones por fuerzas físicas, específicamente puentes de hidrógeno, además de atracciones de tipo pi-pi y fuerzas de Van der Waals<sup>[1]</sup> permiten acceso a los constituyentes del petróleo de manera selectiva, formando sistemas selectivos de líquidos orgánicos no polares y aceites que sean capaces de lograr una gelificación de una mezcla específica que contenga dos fases. Algunos investigadores han logrado obtener moléculas de bajo peso capaces de gelificar en efluentes contaminados a bajas concentraciones <sup>[2]</sup>.

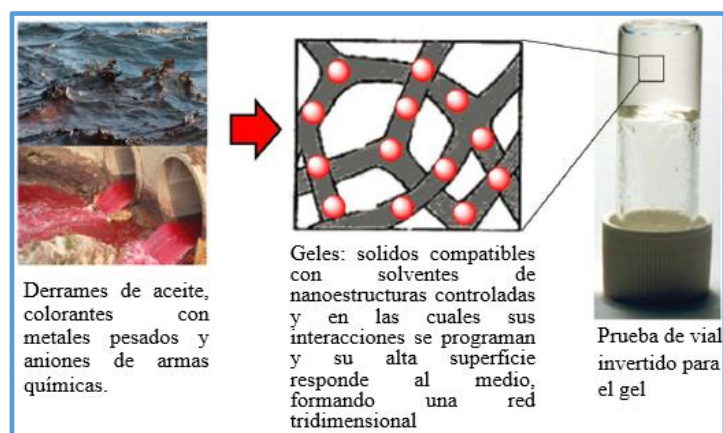


Figura 1.- Materiales autos ensamblados en fase de gel para remediación del Medio ambiente.

Los organogeladores exhiben propiedades termotrópicas y esto genera un interés potencial en su aplicación como sensores, plantillas para la fabricación de nanoestructuras, bioquímica, modificadores reológicos. A pesar de que se han desarrollado muchos tipos de oligómeros, se tiene pocas referencias de la capacidad de los geladores para presentar autoensamblaje en un solvente de manera selectiva en otro solvente de una mezcla dada<sup>[3]</sup>. Esto se presenta de manera interesante cuando uno de los solventes de la mezcla es agua. Los oligómeros poseen propiedades de autoensamblaje y forman objetos fibrilares en diferentes disolventes orgánicos y debido a esto, los materiales supramoleculares han tomado interés en la remoción de contaminantes, dentro de los que destacan el crudo derramado en los océanos. Crear geladores supramoleculares, se torna difícil desde el punto ecológico en relación con la química tradicional. Los organogeladores "Verdes" se han desarrollado utilizando una materia prima renovable, mediante una simple síntesis de uno a tres pasos, evitando la utilización de disolventes tóxicos y minimizando los residuos. Además, algunos de estos materiales respetuosos con el medio ambiente han encontrado su aplicación como gelatantes selectivos de fase en la purificación del agua.<sup>[4]</sup>

## METODOLOGÍA

### Diseño de los organogeles

Una de las características constantes que deben tener los geles, es que puedan formar enlaces supramoleculares y en el mejor de los casos que puedan formar estructuras de tipo fibrilar, lamelas o listones, esto dependerá del tipo de solvente o el medio en el que se haya sometido a gelificación, así como la conformación estructural de la molécula. Se ha encontrado que en el fenómeno de autoensamblaje, interviene principalmente la atracción de tipo  $\pi - \pi$  ya que estas moléculas tienen por naturaleza el reordenamiento entre ellas, debido a esto existen diversas metodologías para preparación de los organogelantes, en este trabajo se utilizó la Síntesis de Williamson. El oligómero éter fue sintetizado a partir de un derivado fenólico y un haluro de alquilo, usando un medio solvente,  $K_2CO_3$  y  $T \sim 65^\circ C$ . La figura 2, representa la reacción y la figura 3 el producto esperado. Los organogeles se caracterizan por métodos espectroscópicos para determinar, la pureza, los puntos de fusión, calores latentes, morfología y fuerzas de enlace físico, etc. En trabajos previos al presente, sintetizaron y caracterizaron oligoéteres de cadenas homólogas usando alcóxidos cuya finalidad consistía en modificar el número de cadenas éter, éster y amida<sup>[6]</sup> para evaluar el fenómeno de autoensamblaje en diversos solventes orgánicos y así poder medir el efecto que estas producen al ser sometidas a prueba en diversos efluentes contaminados.

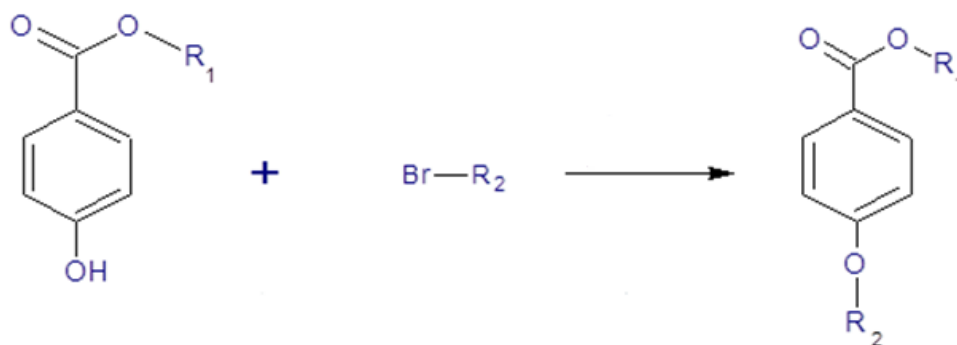


Figura 2. Esquema de la reacción general que ocurre entre el alcóxido y un halogenuro de alquilo.

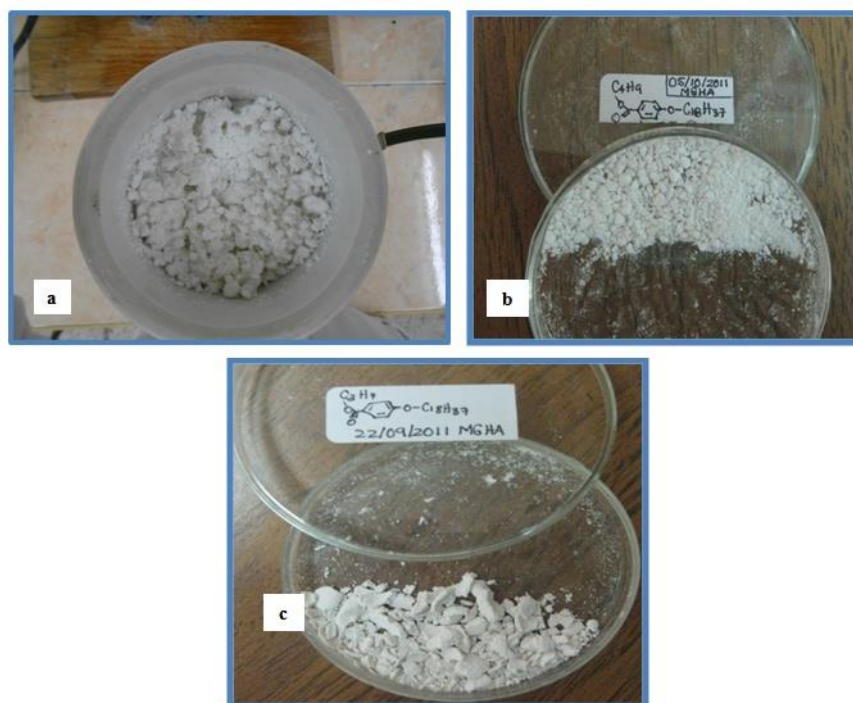


Figura 3. Materiales supramoleculares sintetizados.

### ***Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)***

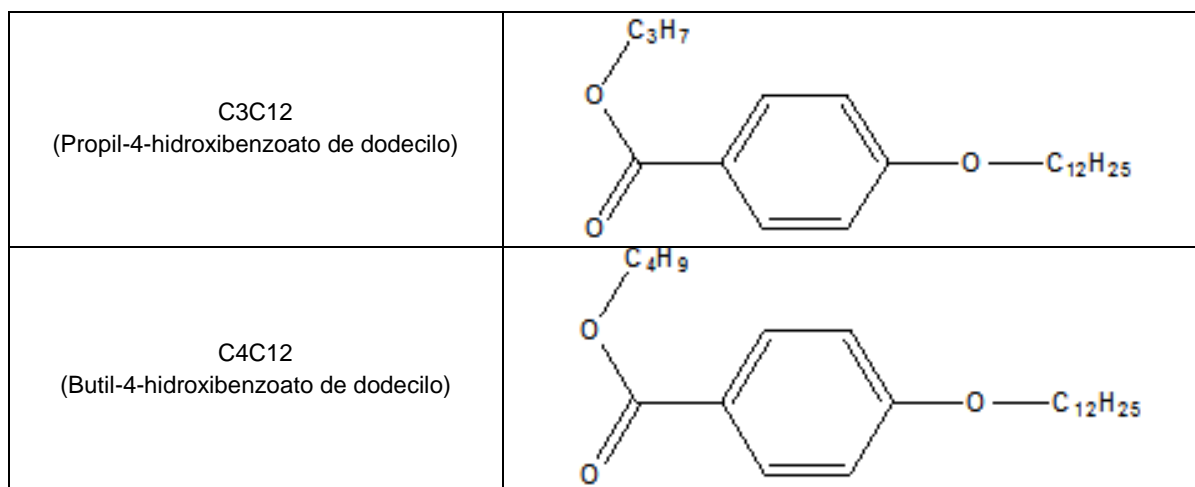
El efecto de la cadena hidrocarbonada del grupo éster en el oligómero se examinó utilizando espectroscopía FTIR. Las moléculas analizadas presentaron grupos funcionales tales como los dobles enlaces del anillo aromático,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ . Los oligómeros sintetizados se evaluaron en un equipo Espectrofotómetro de Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100, con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 16 escaneos.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

- a) **Síntesis.** De la reacción, se produjo un polvo blanco (oligoéter) y se lleva a un desecador, ya que es un material muy higroscópico, con esto se elimina la humedad y se determinó el rendimiento de la reacción. Dicho proceso se monitorea de la siguiente manera: por cada 4 gramos de muestra deseado teóricamente, se obtuvieron 3.51gramos, lo cual da un rendimiento del 87.7%, en la tabla 1 se observan los modelos propuestos de los materiales C1C12, C3C12, C4C12. Dichos modelos, serán revisados por diversas técnicas espectroscópicas entre ellas FTIR.

**Tabla 1. Modelos propuestos para los materiales supramoleculares a partir de derivados carboxílicos y cadenas homólogas de haluros de alquilo.**

<p>C1C12 (Metil-4-hidroxibenzoato de dodecilo)</p>	
--	--



- b) **FTIR.** En el espectro de los oligómeros C1C12, C3C12 y C4C12 de la figura 4 se observaron las bandas de los grupos funcionales correspondientes a los metilos y metilenos, 2919 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , el grupo carbonilo perteneciente al éster ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ) 1718  $\text{cm}^{-1}$ , el grupo vinilo del anillo 1611  $\text{cm}^{-1}$  y finalmente el grupo éter ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) con bandas de 1323-1329  $\text{cm}^{-1}$ . En comparación con los oligómeros anteriores el pico de éster y del éter se alargan de manera significativa, corroborándose el aumento en la longitud de la cadena alquílica, ya que el desplazamiento inducido por este es de 1259-1283  $\text{cm}^{-1}$  véase resumen de resultados infrarrojos tabla 2 <sup>[7]</sup>.

Tabla2. Resumen de datos espectroscópicos FTIR para los materiales C1C12, C3C12 y C4C12

Número de onda en $\text{cm}^{-1}$	Grupos funcionales
3000-2800 $\text{cm}^{-1}$ y 1497-1350 $\text{cm}^{-1}$	-CH <sub>3</sub> y -CH <sub>2</sub>
1718 $\text{cm}^{-1}$	O = C – O
1611 $\text{cm}^{-1}$	C=C (anillo aromático)
1310-1000 $\text{cm}^{-1}$	C-O-C (elongación asimétrica del éter)
1636 $\text{cm}^{-1}$ y 1553 $\text{cm}^{-1}$	estiramiento (grupo carbonilo)
900-650 $\text{cm}^{-1}$ .	vibraciones de deformación fuera del plano C-H

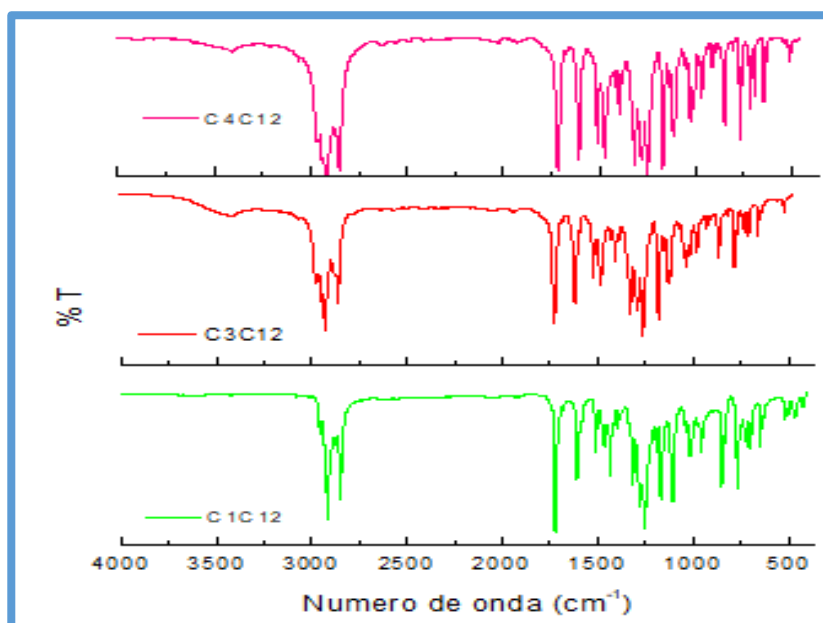


Figura 4. Espectros infrarrojos de lo materiales supramoleculares aquirales.

## TRABAJO A FUTURO

Como trabajo subsecuente, se realizarán pruebas de gelificación en solventes orgánicos próticos y apróticos. Se consideró la aplicación de los materiales en algunos efluentes de diferente origen, incluyendo pruebas de gelificación en crudo de baterías de la zona norte de Tamaulipas, Ébano y algunos combustibles comerciales.

## CONCLUSIONES

La síntesis de los materiales, resultó a partir de moléculas no quirales de derivados de ácidos carboxílicos o alcóxidos en presencia de halogenuros de alquilo, variando las longitudes de las cadenas de los mismos, tanto de la parte éter como del grupo éster. La espectroscopia infrarroja proporcionó información sobre el fenómeno de absorción que ocurre en átomos, moléculas y otras especies químicas. Esta absorción o emisión se encuentra asociada a los cambios de estado de energía de las especies químicas interactuantes, puesto que cada especie tiene estados energéticos que la caracterizan, esta técnica se utilizó con fines de identificación. Los estudios de Espectroscopía mostraron las bandas atribuidas a los grupos éster, éter y el anillo aromático, además de cadenas alquílicas marcadas de diversas longitudes. Este resultado es de gran interés, ya que acoplado con otras técnicas, guía a la aplicación más eficiente, en cuanto a la selección del efluente contaminado a tratar se refiere.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al PRODEP por el apoyo otorgado para la adquisición de reactivos, equipos y suministros, mediante el financiamiento al proyecto ITCMAD-PTC-012, al ITCM/TecNM, ITNL/TecNM, Universidad Veracruzana, Campus Veracruz.

## REFERENCIAS

- [1] Reyes, A., 2008, Geles Moleculares Y Organogelantes, Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, 11(2):101-104,
- [2] Okesola, B. O., & Smith, D. K., (2016). Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting – self-assembled gels as smart materials for pollutant removal. *Chemical Society Reviews*, 45(15), 4226–4251,
- [3] R. G. Weiss and P. Terech, (2006), *Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, eds. R.G.Weiss and P. Terech, Springer, Dordrecht, Netherlands, 2006.
- [4] Bruna G, Nesrine B. G. and Plamen K., “Green Organogelators”: Design and Applications, *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2018.
- [5] Clavier G., Mistry M., Fages F., Pozzo J.L., “Remarkably simply small organogelators: di-n-alcoxy-benzene derivatives”, *Tetrahedron letters*, 40, 9021-9024, 1999.
- [6] Diaz N., Simon F.X., Schmutz M., Rawiso M., Decher G., Jestin J., Mésini P. J., “Self- assembled diamida nanotubes in organic solvents”, Wiley- VCH, 2005, 2013.
- [7] Pretsh E., Clerc T., Seibl J., Simon W., “*Tablas Para La Elucidación De Compuestos Orgánicos*”, H30-1185.
- [8] Jung, J. H., Lee, S. S., Shinkai, S., Iwaura, R. and Shimizu, T. (2004). Novel silica nanotubes using a library of carbohydrate gel assemblies as templates for sol-gel transcription in binary systems. *Bull. Korean Chem. Soc.* (25) pp. 63-68.
- [9] Van Esch, J. H., Schoonbeek, F., de Loos, M., Kooijman, H., Spek, A. L., Kellogg, R. M., Feringa, B. L. (1999), “Cyclic bis-urea compounds as gelators for organic solvents”, *Chemistry A European Journal.* (5) pp. 937-950
- [10] Vollhardt, P., Neil, E., “*Traité de Chimie Organiqué*”,(1987), Ed. W.H Freeman and Co., 836,-837.
- [11] Wang, G. Yang, H., Cheuk, S. y Coleman, S., (2010), “Synthesis And Sel-Assembly Of 1-Deoxyclucose Derivatives As Low Molecular Weight Organogelators”, *Beilstein J. Org. Chem.*, (7), 234-242.
- [12] Wingrove A.S. y Caret R. L. “*Química orgánica*”, (1999),Ed. Oxford, 709-723.
- [13] Zhao, Y. and Guan, L., (2003), Use of a Gelator in a Ferroelectric Liquid Crystal: Pitch Compensation and Nanofibers. (30) pp. 81–86.
- [14] S. R. Raghavan and B. H. Cipriano,(2006), Gel Formation: Phase Diagrams using Tabletop Rheology and Calorimetry, Chapter 8, in *Molecular Gels*.