



Title: Supramolecular self-assembly studies and spectroscopic analysis of oligomers used for the removal of pollutants from wastewaters

Authors: RAMIREZ-SALAS, Virginia, MORENO-MARTINEZ, Beatriz Eugenia, ORDOÑEZ-PACHECO, Luis Daniel and ALARCÓN-RUIZ, Erika

Editorial label ECORFAN:

BECORFAN Control Number: 2021-02

BECORFAN Classification (2021): 271021-0001

Pages: 11

RNA: 03-2010-032610115700-14

ECORFAN-México, S.C.

143 – 50 Itzopan Street
La Florida, Ecatepec Municipality
Mexico State, 55120 Zipcode
Phone: +52 1 55 6159 2296
Skype: ecorfan-mexico.s.c.
E-mail: contacto@ecorfan.org
Facebook: ECORFAN-México S. C.

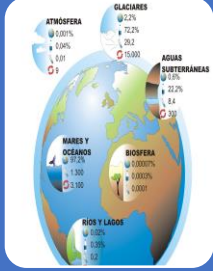
Twitter: @EcorfanC

www.ecorfan.org

Holdings

Mexico	Colombia	Guatemala
Bolivia	Cameroon	Democratic
Spain	El Salvador	Republic
Ecuador	Taiwan	of Congo
Peru	Paraguay	Nicaragua

1. Introducción



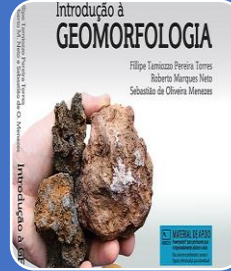
El agua, es uno de los recursos naturales más preciados en el mundo y a pesar de ser tan abundante en nuestro planeta, tan solo el 3 % se contempla para el consumo humano mientras que el 97% está distribuida en mares y océanos.



Los imprevistos accidentes ambientales de esta índole, existe la necesidad de crear materiales que contengan los derrames de crudo en el mar y así recuperarlo de manera rápida y eficiente.



Los efectos de la contaminación han sido en la salud, donde en 1995 se presentaron 700 casos de cólera y en la producción pesquera, especialmente en la laguna de Pueblo Viejo.



Los aspectos geomorfológicos son determinantes en la problemática del sistema. A esta zona llegan los sedimentos que se originan en la Sierra Madre Oriental, los cuales tienden a depositarse en el tiempo geológico en zonas de bajo gradiente



El bajo gradiente existente permite que el agua de mar ingrese al estuario en condiciones de marea alta, lo que genera una interacción entre los sólidos suspendidos, de origen fluvial, y los sólidos disueltos, de origen marino [1]



Las aguas costeras del Golfo de México muestran crecientes niveles de contaminación derivados del vertido de las aguas industriales de la zona de Altamira, principalmente [1].

1. Introducción

La importancia de este trabajo radica en la obtención de materiales amigables con el ambiente:

- Que permitan la remoción rápida, eficiente y precisa de los contaminantes en cuerpos de agua o en efluentes y así disminuir el nivel de contaminación del mismo, provenientes

En este proyecto se sintetizaron materiales provenientes de ácidos carboxílicos y amidas las cuales son susceptibles a de formar uniones por fuerzas física.

- Que permiten acceso a los constituyentes del petróleo de manera selectiva que sean posibles de crear sistemas selectivo de líquidos orgánicos no polares y aceites que sean capaces de lograr una gelificación de una mezcla específica que contenga dos fases

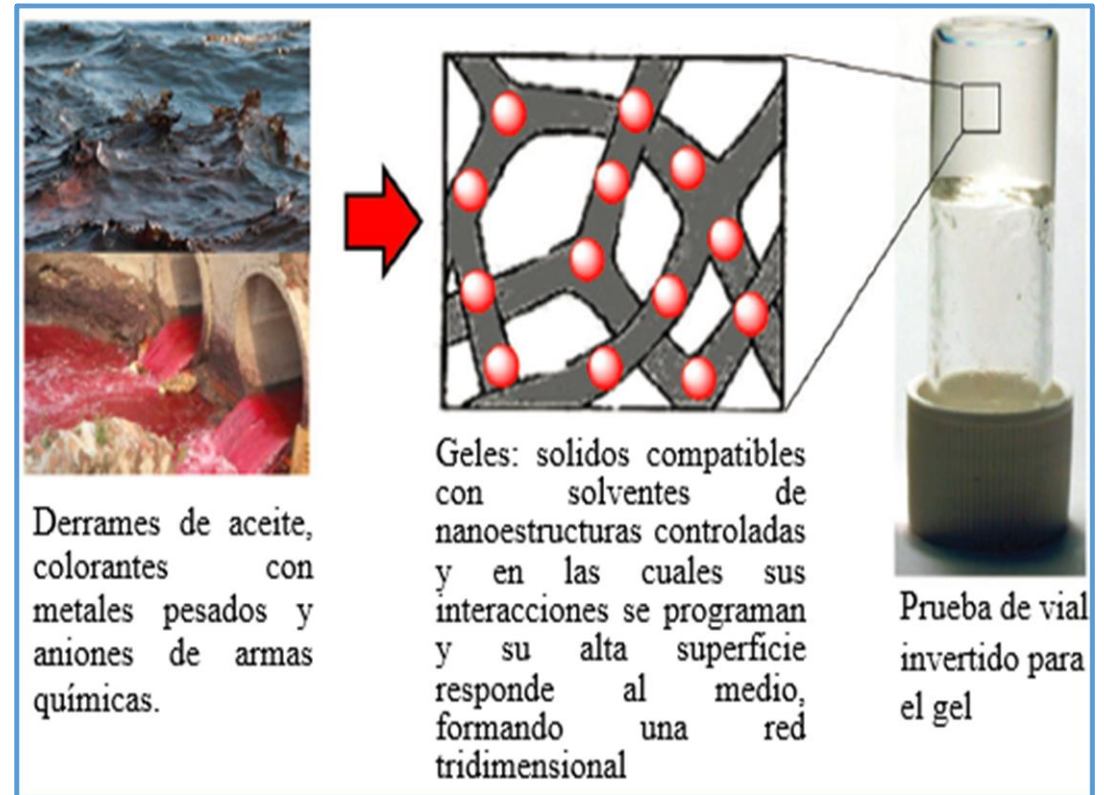


Figura 1. Materiales autos ensamblados en fase de gel para remediación del Medio ambiente. *Fuente Okesola y Smith 2016* [III]

Algunos investigadores han logrado obtener moléculas de bajo peso capaces de gelificar en derrames de aceite, colorantes, metales pesados y aniones de armas química.

1. Introducción

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

Los oligómeros derivados de alcóxidos metálicos, así como de haluros de alquilo:

- Conservan la estructura fibrilar sin colapsarse al momento de remover el solvente.
- Propiedad que solo se atribuye a oligómeros que contienen carbonos quirales en la estructura.

En este trabajo se diseñaron oligómeros sin carbonos quirales

- Los materiales se analizaron mediante la técnica de caracterización FTIR para identificación de grupos funcionales.
- Debido a esta condición, el autoensamblaje y las pruebas de termorreversibilidad permitieron obtener los calores latentes de cada molécula.

El proceso de gelificación implica el autoensamblaje de organogeladores de bajo peso molecular (LMOG) para dar un aspecto similar a un polímero fibrilar, que inmovilizan el solvente orgánico formando una red tridimensional de enlaces cruzados o cadenas enmarañadas para geles químicos y físicos^[IV]

2. Metodología

2.1 Síntesis de molécula C1C16, C2C14, C3C16

1. Método de preparación del oligoéter:

-Los reactivos se usaron tal como se recibieron: Metil 4-hidroxibenzoato (Aldrich), N,N- dimetilformamida (DMF), carbonato de potasio K_2CO_3 , bromuro de alquilo (1-bromohexadecano, 1-BHD) y nitrógeno como gas inerte (Figura 3). El oligómero fue sintetizado por el método de Williamson a partir de un derivado fenólico (alcoxibenzoatos) y un haluro de alquilo figura 2.

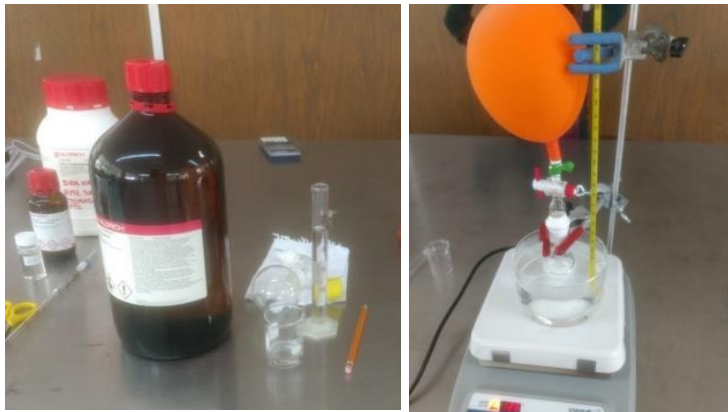


Figura 2. Equipo de reacción utilizando un medio inerte.
Fuente propia .

- Se preparó una solución de con el alcóxido correspondiente en dimetilformamida (DMF) a la que se agregó el carbonato de potasio.
- Después de haber reaccionado 2 horas en una temperatura entre 60-65°C; se le agregó el bromuro correspondiente (1-bromohexadecano) y se dejó reaccionar por 8 horas más a la misma temperatura.
- Al término de la reacción, el contenido del matraz se dejó enfriar a temperatura ambiente o inmediatamente se vierte en un vaso que contenga agua muy fría con hielo (Figura. 3).



Figura 3. Obtención del oligómero C1C16. *Fuente propia*

2. Metodología

- El producto se recupera con la formación de un material blanco, que cristaliza inmediatamente y se filtra (Figura 4.b). Se deja secar el filtrado sobre un cristizador de 3 a 4 días en un desecador para eliminar cualquier porcentaje de humedad (Figura 4.c).



Figura 4. Lavado, secado y cristalizado del oligómero derivado de alcoxi benzoatos y haluros de alquilo. *Fuente propia*

2.2 Pruebas de gelificación.

Se realizaron pruebas de gelificación por duplicado a las moléculas C1C16, C2C14, C3C16 diferentes solventes, partiendo de una concentración inicial 5%. Las moléculas se disolvieron en dietiléter DMF, metanol, etanol, heptano, propilencarbonato, acetato de etilo, isopropanol, hexano, aceite de oliva, aceite de ricino y propilenglicol.

2.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja FTIR.

Los oligómeros sintetizados se evaluaron en un equipo Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 con la técnica de ATR con unidad de reflexión de diamante y una resolución de 4 cm^{-1} y 16 scans.

3. Resultados

3.1 Resultados de Infrarrojo

- ✓ Los grupos característicos de las moléculas sintetizadas **C1C16**, **C2C14** y **C3C16** se observan en el gráfico 1; se presentan dos bandas medias que corresponden a las elongaciones de los enlaces C-H, estas aparecen en el rango de $3020-2850\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$ cuyas flexiones a $1497-1350\text{ cm}^{-1}$; la existencia de dichos grupos; a 762 cm^{-1} fue posible determinar el efecto de las cadenas alquílicas largas.
- ✓ El grupo éster a 1725 cm^{-1} , el anillo aromático a 1609 cm^{-1} posee una banda media de elongación de enlace C=C correspondiente al grupo éter vinílico, el grupo éter se ubica en el rango de $1310-1000\text{ cm}^{-1}$; una fuerte banda desdoblada de elongación asimétrica del grupo C-O-C en los éteres vinílicos aparecen en el rango de los $1275-1230\text{ cm}^{-1}$ y se corrobora con la aparición de la señal de elongación simétrica a los $1075-1020\text{ cm}^{-1}$.

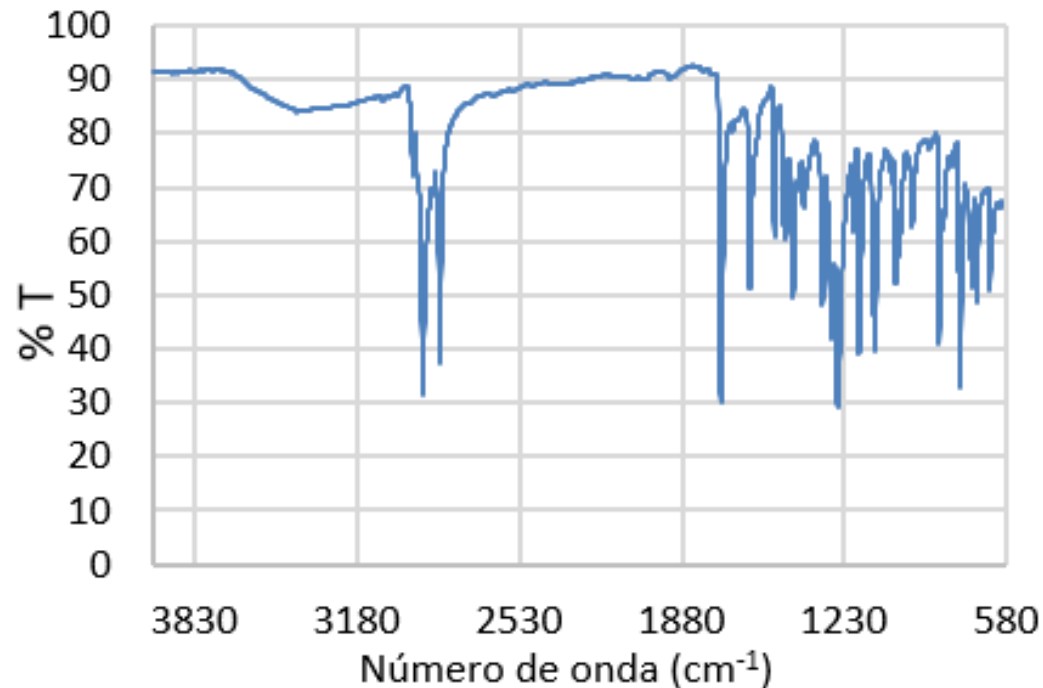


Gráfico 1. Espectro infrarrojo de Transformada de Fourier de molécula C1C16. *Fuente propia*

3. Resultados

- ✓ El siguiente espectro (gráfico 2), corresponde a la molécula C3C16, se observa que el tamaño de la banda aumenta conforme aumenta la longitud de la cadena en el oligoéter, la banda característica de los grupos metilos y metilenos a $2973-2833\text{ cm}^{-1}$, a 1712 cm^{-1} el grupo éster y el doble enlace del anillo aromático 1604 cm^{-1} a 1511 y 1475 cm^{-1} se observa un desplazamiento de las flexiones para metilos y metilenos, esto se atribuye al incremento en el tamaño de la cadena alquílica para el grupo éster, y se atribuye a la señal de los grupos éter en el rango de los $1150-1085\text{ cm}^{-1}$ que se genera por los estiramientos asimétricos
- ✓ Esta banda usualmente se observa cercanamente a 1125 cm^{-1} . Finalmente, la banda del grupo éter se presenta a 1280 y 1264 cm^{-1} Es notorio en los tres espectros que a medida que aumenta la cadena alquílica la banda espectral se desplaza aumentando de 1255 a 1259 cm^{-1} .

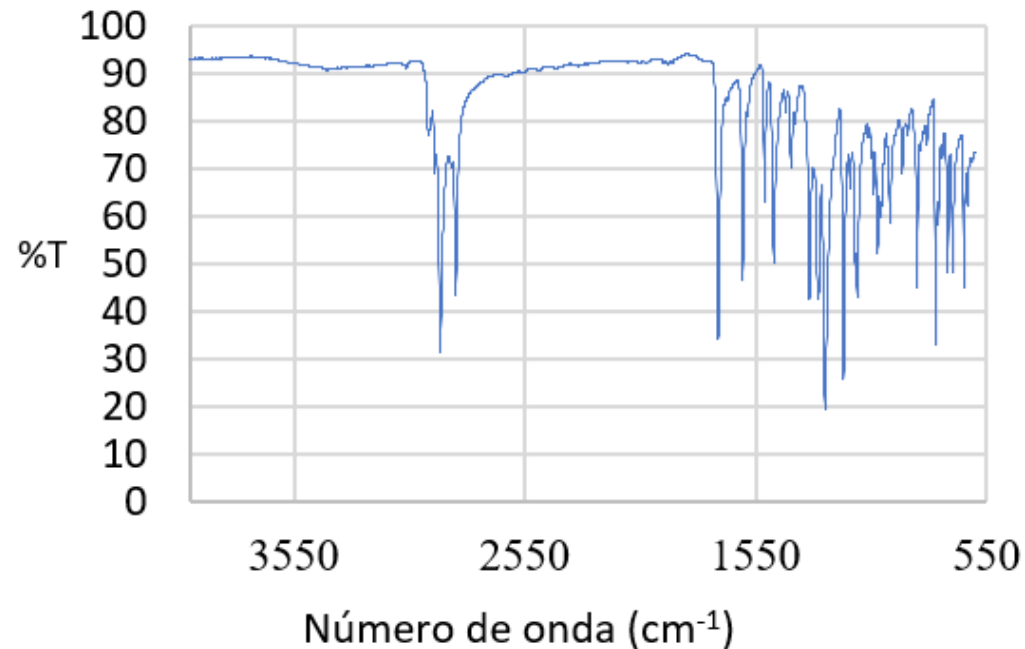


Gráfico 2. Espectro infrarrojo de Transformada de Fourier de molécula C3C16. *Fuente propia*

3. Resultados

3.2 Resultados de las pruebas de gelificación.

- ✓ La importancia de esta prueba radica en que es posible que al diseñar organogeles a partir de carbonos no quirales, será posible crear moléculas que presenten resistencia al colapsamiento al momento de realizar las plantillas, o bien al ser empleados como agentes secuestrantes de contaminantes ambientales, sea posible su remoción fácilmente de las estructuras tóxicas o dañinas que están contenidas dentro de los efluentes o cuerpos de aguas contaminados.

- ✓ Se prepararon nuevamente las muestras en dichos solventes variando las concentraciones del 1 al 10%, en viales de 1 ml mezclaron con cada disolvente (0.6ml). El organogel, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 20 minutos y se calentó suavemente hasta que se obtuvo una solución homogénea, luego se enfrió lentamente y se mantuvo a 10°C (figura 5).

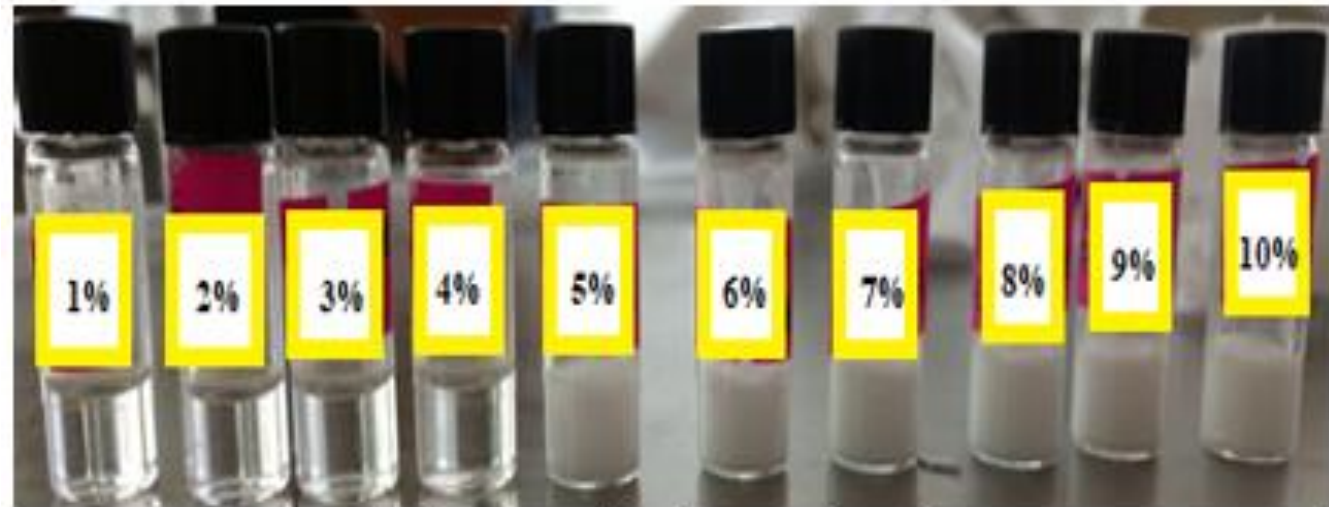


Figura 5. Gelificado de la molécula C3C16. *Fuente propia*

3. Resultados

✓ 3.2 Resultados de las pruebas de gelificación.

La capacidad de gelificación se evaluó mediante la metodología de inversión del vial y se almacena durante 24 horas a 20 °C; el vial se invirtió durante 1 hora y si el material no fluía, se consideraba gelificado, tablas 1 a 3.

C1C16 (5%)		
	Vial 1	Vial 2
Dietiléter	No gelificó	No gelificó
DMF	No gelificó	No gelificó
Ciclohexano	No gelificó	No gelificó
Metanol	Si gelificó	Si gelificó
Etanol	No gelificó	No gelificó
Heptano	No gelificó	No gelificó
Propilencarbonato	No gelificó	No gelificó
Acetato de etilo	No gelificó	No gelificó
Isopropanol	No gelificó	No gelificó
Hexano	No gelificó	No gelificó
Aceite de oliva	No gelificó	No gelificó
Aceite de ricino	No gelificó	No gelificó
Propilenglicol	No gelificó	No gelificó

Tabla 1. Resultado de pruebas de gelificación al 5% de C1C16. *Fuente propia.*

C2C14 (5%)		
	Vial 1	Vial 2
<u>Dietileter</u>	No gelificó	No gelificó
DMF	No gelificó	No gelificó
Ciclohexano	No gelificó	No gelificó
Metanol	No gelificó	No gelificó
Etanol	No gelificó	No gelificó
Heptano	No gelificó	No gelificó
Propilencarbonato	Si gelificó	Si gelificó
Acetato de etilo	No gelificó	No gelificó
Isopropanol	No gelificó	No gelificó
Hexano	No gelificó	No gelificó
Aceite de oliva	No gelificó	No gelificó
Aceite de ricino	No gelificó	No gelificó
Propilenglicol	No gelificó	No gelificó

Tabla 2. Resultado de pruebas de gelificación al 5% de C2C14. *Fuente propia.*

C3C16 (5%)		
	Vial 1	Vial 2
<u>Dietileter</u>	No gelificó	No gelificó
DMF	Si gelificó	Si gelificó
Ciclohexano	No gelificó	No gelificó
Metanol	Si gelificó	Si gelificó
Etanol	Si gelificó	Si gelificó
Heptano	No gelificó	No gelificó
Propilencarbonato	No gelificó	No gelificó
Acetato de etilo	No gelificó	No gelificó
Isopropanol	No gelificó	No gelificó
Hexano	No gelificó	No gelificó
Aceite de oliva	No gelificó	No gelificó
Aceite de ricino	No gelificó	No gelificó
Propilenglicol	No gelificó	No gelificó

Tabla 3. Resultado de pruebas de gelificación al 5% de C3C16. *Fuente propia.*

4. Conclusiones

- Los materiales autoensamblados dieron origen a la formación de fibras de diferente longitud al variar el disolvente primordialmente polar, esto se manifiesta en las imágenes de cuya morfología encontrada varía desde fibras cortas como en los alcoholes hasta listones, en solventes cuyo factor polar aumentaba.
- En las moléculas estudiadas en este trabajo, las fuerzas que dirigen el autoensamblaje pueden ser originadas a través de interacciones π - π , dipolo-dipolo y Van der Waals.
- La longitud de las cadenas alquílicas ocasiona compatibilidad del solvente y la eficiencia en la gelación. Como trabajo futuro se pretende recolectar líquidos efluentes de la zona conurbada para medir la eficacia de estos materiales en la remoción de contaminantes ambientales.

5. Referencias

- [I] Ponce, M., Cobos. (2019). Manejo del Sistema de captación de agua potable de la Ciudad de Tampico y Zona Metropolitana, Tamaulipas, México.
- [II] Gioia, B., Ben, N. G., Kirilov, P., (2018). Green Organogelators: Design and Applications. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*.
- [III] Okesola, B. y Smith D., (2016). Applying low-molecular weight supramolecular gelators in an environmental setting – self-assembled gels as smart materials for pollutant removal. *Chemical Society Reviews*
- [IV] M. George, Weiss, R. G., (2009). Molecular organogels: Soft matter comprised of low-molecular-mass organic gelators and organic liquids, *Acc. Chem. Res.*,39, 489–497.
- [V] Hanabusa, K.; Hiratsuka, K.; Kimura, M.; Shirai, H., (1999) *Chem. Mater.*, 11, 649.
- [VI] Shapiro Yury. 2010,. Structure and dynamics of hydrogels and organogels: An NMR spectroscopy approach. *Progress in Polymer Science*, 36, 70
- [VII]. Suzuki, M.; Sakakibara, Y.; Kobayashi, S.; Kimura, M.; Shirai, Hanabusa, K. *Polym. J.* 2003, 34, 474.



ECORFAN®

© ECORFAN-Mexico, S.C.

No part of this document covered by the Federal Copyright Law may be reproduced, transmitted or used in any form or medium, whether graphic, electronic or mechanical, including but not limited to the following: Citations in articles and comments Bibliographical, compilation of radio or electronic journalistic data. For the effects of articles 13, 162,163 fraction I, 164 fraction I, 168, 169,209 fraction III and other relative of the Federal Law of Copyright. Violations: Be forced to prosecute under Mexican copyright law. The use of general descriptive names, registered names, trademarks, in this publication do not imply, uniformly in the absence of a specific statement, that such names are exempt from the relevant protector in laws and regulations of Mexico and therefore free for General use of the international scientific community. BECORFAN is part of the media of ECORFAN-Mexico, S.C., E: 94-443.F: 008- (www.ecorfan.org/booklets)