



**Universidad Nacional Autónoma de México**



**Facultad de Estudios Superiores Zaragoza**

**”DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA LA OBTENCIÓN DE  
ALQUILSULFONATOS DE SODIO Y SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO  
INHIBIDORES DE CORROSIÓN”**

**TESIS**

Que para obtener el título de:

Químico Farmacéutico Biológico

Presenta

**Erick Alberto Correa Padilla**

Director: Dr. José Ignacio Regla Contreras

Asesor: M. en C. Ivan Monsalvo Montiel

**México, D.F. 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*“En tiempos de engaño  
universal, decir la verdad se convierte  
en un acto revolucionario”*

*-George Orwell*

*“Cuando un loco parece  
completamente sensato, es ya el  
momento de ponerle la camisa de  
fuerza”*

*-Edgar Allan Poe*

## DEDICATORIAS

*A mi familia:*

*A mis padres, Estefanía Padilla López y Jorge Alberto Correa Cruz. Gracias por todo lo que me han brindado, por el amor, la paciencia y el apoyo incondicional durante toda mi vida. Por hacer de mí todo lo que soy, este logro es suyo, sin ustedes no hubiera conseguido nada.*

*A mis hermanas Trinidad Correa Padilla y Angélica Correa Padilla. Gracias por todo el amor que me han brindado durante toda la vida, por escucharme y apoyarme.*

*A Gerardo Tadeo Guerrero Ortiz†, a María Elena Guerreo Ortiz† y a Ofelia Ortiz Flores. Con ustedes encontré siempre un segundo hogar. Gracias por todos esos hermosos momentos que compartieron conmigo, por comprenderme, apoyarme y brindarme su amistad, sobre todo a ti “Jerry”.*

## AGRADECIMIENTOS PERSONALES

Al Dr. José Ignacio Regla Contreras y a la M. en C. Ma. Patricia Shirley Demare Negrete. Por todo el apoyo recibido durante la carrera. Por brindarme la oportunidad de ser parte de su equipo de investigación, siempre estar al pendiente de mi formación profesional, enseñarme que no existen los imposibles y ser para mí un ejemplo a seguir.

Al M. en C. Ivan Monsalvo Montiel por todo su apoyo, por su exigencia y la motivación de estudiar. Por ser el primero que confió en mí y me dio una oportunidad dentro del laboratorio.

Al M. en C. Manuel López Ortiz por todo el apoyo brindado dentro y fuera del laboratorio. Por tus consejos, tus regaños y por tratar de solucionar mis dudas siempre que podías,

A todos los amigos del “loco” L-9: Sebas, Richi, Ashanty, Arturo, Gabriel, Matt, Ivone, Dulce y muchos más. Por todos los buenos y malos momentos pasados con ustedes, por su apoyo, sus regaños y sus críticas constructivas.

A la bandota del depa: Vicky, Gabino, Charles, Aspergillus y Josita. Gracias por su loca amistad y hacer del “depa” una época inolvidable (la familia hongo).

A los amigos de la carrera: David, Cristabel, Angélica, Yolanda, Jonathan, Blanca, Evelin y muchos más, por su apoyo y su motivación. Su presencia era suficiente para pasar los malos ratos y hacer divertidas las clases.

A mis amigos Irwin y Diana, que siempre han sido una gran fuente de inspiración para llegar hasta aquí, gracias por su gran amistad.

## **AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, al Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, y al Dr. Lorenzo Martínez Gómez, Investigador Nacional Nivel III, por el estímulo económico como ayudante de investigador para el desarrollo del presente trabajo.

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio 9 de la Planta Alta de la Unidad Multidisciplinaria de Investigación Experimental Zaragoza (UMIEZ) en el Campus 2 de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza de la Universidad Nacional Autónoma de México.

## ABREVIATURAS

AcOEt	Acetato de etilo
APTS	Ácido <i>p</i> -Toluensulfónico
Bn-	Bencilo
NaBH <sub>4</sub>	Borohidruro de sodio
DCM	Diclorometano
DIPEA	di- <i>isopropiletilamina</i>
Hept	Heptano
<i>i</i> -PrOH	Isopropanol
MeOH	Metanol
MTBE	Metiltertbutiléter
Pyr	Piridina
THF	Tetrahidrofurano
<i>p</i> -Ts-	Tosilo (4-metilbencensulfónilo)
TEA	Trietilamina
CCF	Cromatografía en Capa Fina
c.t.f.	Catalizador de transferencia de fases



## Índice

<b>Índice</b>	<b>8</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>11</b>
<b>2. Marco teórico</b>	<b>13</b>
<b>2.1. Generalidades de la corrosión</b>	<b>13</b>
<b>2.2. Química de la corrosión</b>	<b>13</b>
2.2.1. Reacciones anódicas	15
2.2.2. Reacciones catódicas	16
<b>2.3. Clasificación de la corrosión según el mecanismo</b>	<b>16</b>
2.3.1. Corrosión directa o por vía seca	16
2.3.2. Corrosión electroquímica o por vía húmeda	17
<b>2.4. Termodinámica de la corrosión</b>	<b>17</b>
2.4.1. Carga eléctrica	18
2.4.2. Corriente eléctrica	18
2.4.3. Ley de ohm	19
2.4.4. Trabajo	19
2.4.5. Cambio de energía libre	20
2.4.6. Potencial químico	20
2.4.7. Potencial de celda, polarización y curvas de polarización	21
<b>2.5. Cinética de la corrosión</b>	<b>22</b>
2.5.1. Técnicas electroquímicas	23
2.5.1.1. Resistencia a la polarización	24
<b>2.6. Factores que afectan a la corrosión</b>	<b>25</b>
<b>2.7. Fuentes de corrosión en la producción de aceite y gas</b>	<b>25</b>
<b>2.8. Protección de los metales frente a la corrosión</b>	<b>26</b>
2.8.1. Inhibidores de corrosión	26
2.8.2. Inhibidores verdes	26
2.8.3. Clasificación de los inhibidores de corrosión	27
2.8.3.1. Condicionantes ambientales o eliminadores (scavengers)	27
2.8.3.2. Inhibidores de interface	28
2.8.3.2.1. Inhibidores de fase líquida	28
2.8.3.2.1.1. Inhibidores anódicos o pasivantes	28
2.8.3.2.1.2. Inhibidores catódicos	28
2.8.3.2.1.3. Inhibidores orgánicos (mixtos)	29
2.8.3.2.1.3.1 Ejemplos de inhibidores de corrosión mixtos	30
Polímeros electro conductores	30
Complejos de coordinación	31
Inhibidores que contienen oxígeno	31

Inhibidores que contienen átomos de nitrógeno	32
Inhibidores que contienen átomos de azufre	33
2.8.4. Inhibidores de corrosión en la industria de producción de petróleo	33
<b>2.9. Eficiencia de los inhibidores de corrosión</b>	<b>34</b>
<b>2.10. Sulfonatos</b>	<b>35</b>
2.10.1. Síntesis de sulfonatos	36
2.10.1.2. Síntesis de Arilsulfonatos	36
2.10.1.3. Síntesis de Alquilsulfonatos	37
2.10.1.3.1. Método de Noller y Gordon.	37
2.10.1.3.2. Método de Collins, Hilditch, Marsh y Mc Liod	37
2.10.1.3.3. Método de Showell, Russel y Swern	37
2.10.1.3.4. Método de Strecker	38
<b>2.11. Aceite de coco</b>	<b>38</b>
<b>3. Planteamiento del problema</b>	<b>41</b>
<b>4. Objetivos</b>	<b>42</b>
<b>5. Hipótesis</b>	<b>43</b>
<b>6. Material y métodos</b>	<b>44</b>
6.1. Métodos y técnicas generales	44
6.2. Materiales	45
6.2.1. Reactivos y materias primas	45
6.2.2. Disolventes grado técnico	45
6.2.3. Material	45
6.2.4. Equipo	46
<b>7. Experimental</b>	<b>47</b>
7.1. Esquema general de síntesis	47
7.2. Reducción de aceite de coco a alcoholes grasos	48
7.3. Síntesis de <i>p</i> -Toluensulfonato de dodecilo	48
7.4. Síntesis de 1-Iodododecano (Método de Sutton)	49
7.5. Síntesis de 1-iodododecano	49
7.6. Síntesis de 1-Clorododecano	50
7.7. Síntesis de 1-Bromododecano	50
7.8. Síntesis de 1-dodecanosulfonato de sodio	51
7.8.1. A partir de 4-metilbencensulfonato de dodecilo	51
7.8.2. A partir de 1-clorododecano	51
7.8.3. A partir de 1-bromododecano	52

7.8.4. A partir de 1-iodododecano	52
<b>8. Resultados y análisis de resultados</b>	<b>53</b>
<b>8.1. Caracterización de los compuestos</b>	<b>53</b>
8.1.1. Espectro de Infrarrojo (IR)	53
8.1.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN- <sup>1</sup> H)	56
<b>8.2. Estudio de la eficiencia del inhibidor de corrosión</b>	<b>56</b>
<b>8.3. Revisión de la metodología empleada</b>	<b>58</b>
8.3.1. Reducción de aceite de coco	59
8.3.2. <i>p</i> -Tosilación de 1-dodecanol	59
8.3.3. Halogenación del 1-dodecanol	61
<b>8.3.4. Reacción de Strecker</b>	<b>67</b>
8.3.4.1. A partir de <i>p</i> -toluensulfonato de dodecilo	67
8.3.4.2. A partir de halogenuros de alquilo	68
<b>9. Conclusiones</b>	<b>71</b>
<b>10. Referencias</b>	<b>72</b>

## 1. Introducción

La corrosión se define como el deterioro espontáneo e indeseable de un material a consecuencia de la interacción con su entorno.<sup>1,2</sup>

La corrosión es un tema bastante amplio y de gran importancia dentro de la Ingeniería Industrial y de Materiales, ya que desgasta y deshabilita a los componentes que integran equipos e instalaciones que por lo regular están contruidos con metales como el hierro (Fe), níquel (Ni) o cobre (Cu) y/o sus aleaciones.

Los metales generalmente tienden a oxidarse cuando se exponen a distintas condiciones ambientales o industriales, ya que adoptan formas más estables. Estas formas presentan propiedades fisicoquímicas distintas a las de los metales puros y por lo tanto no se pueden utilizar como parte de los equipos o instalaciones.<sup>3</sup>

Se ha dedicado un gran esfuerzo para evitar la corrosión de superficies metálicas. Entre los factores que contribuyen a la necesidad de prevenir la corrosión, se encuentran:

- Demanda de una vida media más larga para las estructuras y dispositivos
- Conservar las fuentes y reservas naturales de metales
- Costos derivados del proceso de corrosión.

Los métodos que se han desarrollado para evitar la corrosión son:

- Diseño adecuado de instalaciones y elección de materiales de acuerdo al proceso a realizar
- Galvanizado
- Niquelado
- Protección catódica
- Uso de inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son sustancias que agregadas en pequeñas concentraciones al medio de corrosión, disminuyen o previenen la reacción del metal con el medio: ofrecen la ventaja de aplicación *in-situ* sin causar una disrupción significativa al proceso.<sup>4</sup>

Los inhibidores de corrosión usados desde mediados del siglo pasado eran perjudiciales para los seres vivos por su toxicidad e impacto ambiental. Actualmente, se han tratado de sustituir por diversos inhibidores verdes, que se obtienen de fuentes naturales como plantas y frutos principalmente, mejorando sus propiedades anticorrosivas, aumentando la disponibilidad y disminuyendo costos, toxicidad e impacto ambiental.<sup>5,6</sup>

El coco es un fruto a partir del cual se pueden obtener inhibidores de corrosión biodegradables.<sup>7,8</sup> Asimismo la producción de coco en México, en particular en el Estado de Guerrero, ha rebasado al consumo, por lo que se ha buscado darle uso al excedente de coco producido.<sup>9</sup>

En el presente trabajo se desarrolló un método de obtención de 1-dodecanosulfonato de sodio o laurilsulfonato de sodio, a partir de 1-dodecanol, como modelo de síntesis para su posterior aplicación en la obtención de mezclas de alquil-1-sulfonatos de sodio con potencial aplicación como inhibidores de corrosión, a partir de la mezcla de alcoholes obtenida por reducción de aceite de coco. Se evaluó el dodecil-1-sulfonato de sodio como inhibidor de corrosión mediante la técnica de Resistencia de Polarización Lineal observando que la presencia de Dodecil-1-sulfonato de sodio en el medio de corrosión disminuye aproximadamente 8 veces la velocidad de éste proceso; la mayor eficiencia observada fue del 90 %.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Generalidades de la corrosión

La corrosión se define como el deterioro espontáneo de un material a consecuencia de la interacción con su entorno. De manera más general, puede entenderse como la tendencia natural que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna.<sup>1,2</sup> Por lo tanto, la corrosión es el deterioro espontáneo e indeseable de materiales, especialmente metálicos, a causa de la alta reactividad química del medio ambiente.

Son varios los factores que han contribuido a comprender la necesidad de prevenir la corrosión, como por ejemplo: la demanda de una vida media más larga para las estructuras y dispositivos metálicos bajo condiciones de operación cada vez más severas, o el reconocimiento de la importancia de conservar las fuentes y reservas naturales de metales, además de los enormes costos que supone la corrosión metálica. Los daños causados por la corrosión, según estadísticas de numerosos países, pueden cifrarse entre el 3 y el 4 % del Producto Interno Bruto (PIB) de los países industrializados.<sup>3</sup>

Otro indicativo del impacto de este problema está relacionado con la estimación de la cantidad de hierro que se destruye por corrosión cada año, la cual se encuentra aproximadamente entre el 25 y el 30% de la producción industrial.<sup>3</sup> De esta manera, se estima que entre el 20 y el 25% de estas pérdidas pueden evitarse si se utilizan los materiales y métodos de protección adecuados.

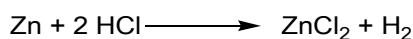
La corrosión de los metales puede ser evitada o al menos retrasada el tiempo suficiente para que puedan ser útiles en las funciones para los que se diseñan y preparan. Es por ello, que el estudio de los fenómenos de corrosión y métodos de protección de materiales sigue siendo de gran importancia tecnológica hoy en día.

### 2.2. Química de la corrosión

Físicamente hablando, la corrosión se caracteriza, en metales, por la formación de una superficie de óxidos metálicos, que se forman cuando el material se expone a condiciones corrosivas; la

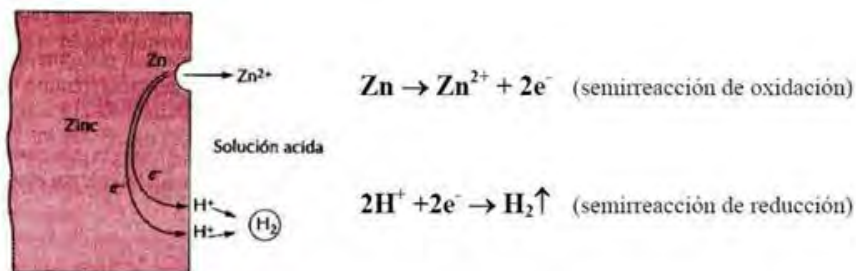
superficie lisa del metal en estado puro, se convertirá en una superficie polimorfa de diferentes óxidos metálicos.

La corrosión electroquímica se puede ilustrar sumergiendo un trozo de zinc metálico ( $Zn^0$ ) en un recipiente que contiene ácido clorhídrico (HCl) diluido. En estas condiciones el  $Zn^0$  reacciona o se corroe produciéndose cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) e hidrógeno molecular ( $H_2$ ), como se muestra en la siguiente ecuación:



**Ecuación 1.** Reacción de corrosión del  $Zn^0$ .

Asimismo en este proceso se pueden distinguir dos reacciones: la oxidación del  $Zn^0$  y la reducción del catión hidrógeno ( $H^+$ ) para formar  $ZnCl_2$  y  $H_2$ , respectivamente, como se muestra en la Figura 1.<sup>1</sup>



**Figura 1.** Reacción oxido-reducción del Zn y  $H^+$ .<sup>1</sup>

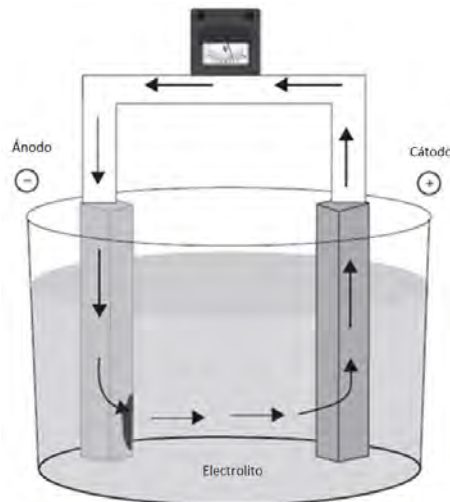
La corrosión es la superposición de reacciones parciales electroquímicas; al haber dos semireacciones, los electrones liberados en la reacción de oxidación del metal (reacción anódica), tienden a emigrar a otras regiones, donde reaccionan con alguna sustancia y la reducen (reacción catódica).

La corrosión en las tuberías de las industrias ocurre cuando un área de metal con carga negativa (el ánodo) se conecta a un área positiva (el cátodo) por la propia pared de la tubería (material conductor), y en consecuencia, los electrones pueden fluir del ánodo al cátodo. Aparte del ánodo, el cátodo y el material conductor, es necesario agregar otro elemento conocido como electrolito, el cual contiene sales disueltas. Cualquier reacción electroquímica requiere estos cuatro elementos,

los cuales deben estar todos en contacto mutuo; si alguno de esos elementos está ausente la corrosión no puede ocurrir.

El mecanismo de la corrosión electroquímica se estudia a través de las celdas de corrosión que son celdas galvánicas o electroquímicas<sup>10</sup> (Figura 2). Los componentes de éste tipo de celdas se definen de la siguiente manera:<sup>11</sup>

- **Ánodo:** La parte de la estructura donde ocurre la oxidación o corrosión del metal.
- **Material conductor o puente externo:** Una conexión eléctrica (metal o carbón) entre el ánodo y el cátodo.
- **Cátodo:** La parte de la estructura donde los electrones alcanzan la superficie ánodo-cátodo para ser consumidos por los iones presentes en el electrolito, causando la reducción de los mismos.
- **Electrolito:** Una solución capaz de conducir corriente por flujo iónico.



**Figura 2.** Pila de corrosión.

### 2.2.1. Reacciones anódicas

En este tipo de reacciones ocurre la oxidación del metal, involucrando la pérdida de electrones de los núcleos para formar especies con carga positiva, que son depositadas en el electrolito. La reacción anódica o de oxidación del metal, se puede representar de la siguiente forma general:

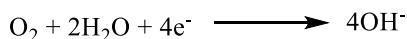




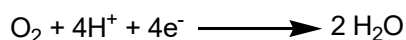
**Ecuación 2.** Reacción anódica.

### 2.2.2. Reacciones catódicas

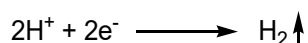
La reacción catódica puede ser cualquier proceso de reducción dependiente del medio, en donde un átomo o molécula gana electrones, transformándose así en una especie con carga negativa o elemento neutro. Este tipo de reacciones se producen en diferentes medios (ácidos, básicos y neutros) y se representan con las siguientes ecuaciones:



**Ecuación 3.** Reducción de oxígeno en medios neutros y básicos.



**Ecuación 4.** Reducción de oxígeno en medios ácidos.



**Ecuación 5.** Reacción en medios ácidos o evolución de hidrógeno.

La reacción ocurre en la interfase cátodo-electrolito, en donde, hay un intercambio de electrones entre el cátodo y las especies químicas presentes en el electrolito. Los electrones que se consumen provienen de la reacción de oxidación y no ocurre la corrosión en el cátodo.<sup>4</sup>

## 2.3. Clasificación de la corrosión según el mecanismo

Esta clasificación sin duda es la más importante desde el punto de vista científico, ya que permite comprender los fenómenos desde su naturaleza tanto física como química y así poder diseñar estrategias eficientes que eviten el proceso de corrosión. Los dos tipos que contempla esta clasificación son corrosión directa y electroquímica.<sup>12</sup>

### 2.3.1. Corrosión directa o por vía seca

En este tipo de corrosión, el metal interactúa con el medio a través de una reacción química directa, desarrollándose el proceso en toda la superficie del material de manera homogénea. También se

le conoce como corrosión seca y es un fenómeno normal en los metales expuestos a gases y vapores calientes.<sup>7</sup>

### 2.3.2. Corrosión electroquímica o por vía húmeda

Este tipo de corrosión es el más común entre los metales y sus aleaciones, y es el tipo de desgaste de equipos e infraestructura más frecuente en la industria petrolera. En este tipo de reacciones existe intercambio de electrones, los cuales migran entre las diversas regiones del metal.

## 2.4. Termodinámica de la corrosión

La termodinámica de la corrosión está relacionada con la tendencia de los metales a oxidarse debido a la estabilidad de las sales generadas. Los metales se pueden encontrar en estado puro, con número de oxidación igual a cero, o en combinación con números de oxidación positivos con otros elementos, como es el caso de los minerales.

Normalmente las reacciones de formación de óxidos metálicos a partir del metal en estado puro están termodinámicamente favorecidas, porque los correspondientes valores de  $\Delta G$  son negativos a cualquier temperatura, como se muestra en la Tabla 1. En esta tabla se indica el cambio de energía libre calculado para las reacciones de corrosión de diferentes metales con desprendimiento de hidrogeno y reducción de oxígeno, mediante reacciones de electrolisis.

Se cree que esto es consecuencia de la carencia de electrones en la capa de valencia de los cationes, por lo que se forman productos termodinámicamente más estables como óxidos, hidróxidos, sales o carbonatos.

Los procesos de obtención de metales involucran el calentamiento de minerales para eliminar otros elementos, lo que obliga a los electrones de otros iones a migrar a la capa vacía del ion metálico y formar al átomo del metal puro, el cual es de menor estabilidad termodinámica.

Cuando los metales se oxidan durante la corrosión se libera la energía utilizada para la obtención del metal en estado puro (proceso exergónico). Esa es la razón de la espontaneidad de la corrosión

de los metales en presencia de electrolitos, ya que estos regresan a su estado oxidado como resultado de la disminución de la energía libre de Gibbs.

**Tabla 1.** Productos y energética total para las reacciones espontaneas de corrosión.<sup>13</sup>

METAL	PRODUCTO SÓLIDO	TIPO HIDRÓGENO $p_{H_2}=1.0atm$	TIPO OXÍGENO $p_{O_2}=0.21atm$
Plata	Ag <sub>2</sub> O	+27000	-1080
Cobre	CuO	+24800	-37450
	Cu(OH) <sub>2</sub>	+27800	-28300
	Cu <sub>2</sub> O	+9500	-18600
	PbO	+11500	-44600
Níquel	Ni(OH) <sub>2</sub>	+7800	-48500
Cadmio	Cd(OH) <sub>2</sub>	+600	-55600
Hierro	Fe(OH) <sub>2</sub>	+4700	-80000
	Fe(OH) <sub>3</sub>	-2260	-58500
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5020	-80000
Zinc	Zn(OH) <sub>2</sub>	-19400	-75200
Cromo	Cr(OH) <sub>3</sub>	-32500	-117000
Aluminio	Al(OH) <sub>3</sub>	-102750	-180700
Magnesio	Mg(OH) <sub>2</sub>	-84000	-140000

#### 2.4.1. Carga eléctrica

La carga eléctrica ( $q$ ) es medida en coulombs (C). La magnitud de la carga de un electrón es igual a  $1.602 \times 10^{-19}$  C, por lo tanto, un mol de electrones tiene una carga de  $(1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 9.649 \times 10^4$  C, a la cual se le conoce como constante de Faraday (F). Esta relación se muestra en la Ecuación 6, donde  $q$  es la carga eléctrica en coulombs,  $n$  representa el número de moles y  $F$  a la constante de Faraday.

$$q = n \cdot F$$

**Ecuación 6.** Carga eléctrica en función de la cantidad molar.

#### 2.4.2. Corriente eléctrica

La cantidad de carga que fluye cada segundo a través de un circuito es llamada corriente ( $i$ ). La unidad de corriente es el ampere (A). Una corriente de un ampere representa una carga de un coulomb por segundo fluyendo a través de un punto en un circuito.

### 2.4.3. Ley de ohm

Esta ley establece que la corriente  $i$  es directamente proporcional a una diferencia de potencial  $E$  a través de un circuito e inversamente proporcional a la resistencia  $R$  del circuito según la Ecuación 7.

$$i = \frac{E}{R}$$

**Ecuación 7.** Ley de Ohm.

Las unidades de la resistencia son los Ohms ( $\Omega$ ). Una corriente de un ampere fluirá a través de un circuito con una diferencia de potencial de un volt si la resistencia del circuito es un ohm. De esta ecuación podemos concluir que un A es equivalente a  $V/\Omega$ .

### 2.4.4. Trabajo

Se puede realizar trabajo eléctrico ( $W$ ) por el movimiento de electrones a través del circuito externo. El trabajo que una transferencia de electrones dada puede lograr depende de la diferencia de potencial ( $E$ ) entre ambos electrodos (Ecuación 8). Cabe destacar que esta condición solo es válida suponiendo que la celda opera bajo condiciones de reversibilidad, dado que solo de esa manera se puede producir un trabajo máximo.

$$W = E \cdot q$$

**Ecuación 8.** Trabajo en función de la diferencia de potencial.

Entonces:

$$E = \frac{W}{q}$$

**Ecuación 9.** Diferencia de potencial en función del trabajo.

Cuando el potencial de celda es grande, un número de electrones dado viajando entre los electrodos puede realizar una gran cantidad de trabajo eléctrico. Cuando el potencial de celda es pequeño el mismo número de electrones puede realizar una pequeña cantidad de trabajo. Una

celda en la cual la reacción en general está en equilibrio no puede realizar trabajo y el potencial de celda es cero.

#### 2.4.5. Cambio de energía libre

El cambio de energía libre ( $\Delta G$ ) para una reacción química, bajo condiciones de reversibilidad a temperatura y presión constantes, es igual al trabajo máximo que puede realizar el proceso sobre su entorno, como se muestra en la Ecuación 10.

$$W = -\Delta G$$

**Ecuación 10.** Relación entre el Trabajo generado y el cambio de la energía libre de Gibbs.

El signo negativo de la ecuación indica que el  $\Delta G$  de un sistema disminuye cuando el trabajo se realiza sobre el entorno. Una combinación de la Ecuación 8 y Ecuación 10 produce la Ecuación 11.

$$\Delta G = -E \cdot q$$

**Ecuación 11.** Cambio del  $\Delta G$  en función de la diferencia de potencial eléctrico y carga eléctrica.

En donde sustituyendo  $q$  según la Ecuación 6 se obtiene la Ecuación 12, la cual relaciona  $\Delta G$  en una reacción química con la diferencia de potencial eléctrico que puede ser generado por la reacción.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

**Ecuación 12.** Cambio del  $\Delta G$  en función de la diferencia de potencial eléctrico y cantidad molar.

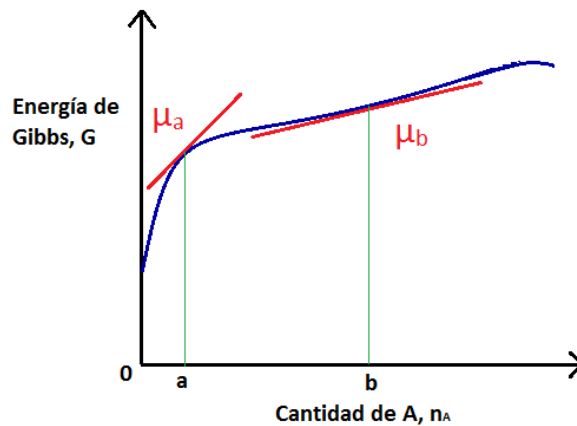
#### 2.4.6. Potencial químico

Para una sustancia pura el potencial químico es solo otro nombre para el  $\Delta G$  molar, mientras que para una sustancia en una mezcla el potencial químico es definido como el  $\Delta G$  molar parcial, como se muestra en la Ecuación 13.

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n'}$$

**Ecuación 13.** Potencial químico para una sustancia en una mezcla.

Gráficamente el potencial químico es la pendiente en una gráfica de energía de Gibbs  $G$  contra la cantidad de componente  $A$ , cuando la presión y la temperatura permanecen constantes, como se muestra en la Gráfica 1. En general el potencial químico varía con la composición como se muestra para los dos valores en  $a$  y  $b$ .<sup>14</sup>

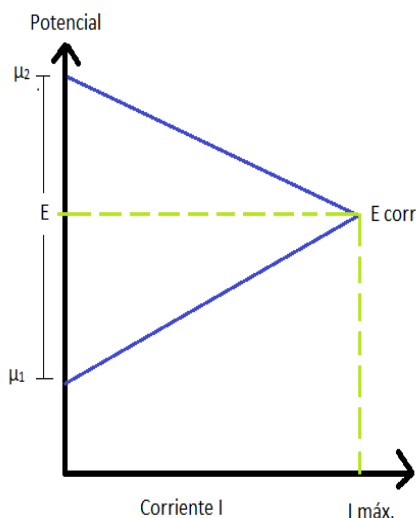


Gráfica 1. Energía de Gibbs contra Cantidad de componente A.

#### 2.4.7. Potencial de celda, polarización y curvas de polarización

En una celda en la que no hay flujo de corriente se dice que se encuentra en estado de equilibrio. El potencial del metal en contacto con una determinada disolución se puede modificar en función del tiempo y en función de la densidad de corriente que se aplique. Cuando la corriente comienza a fluir el equilibrio se perturba y se generan diferencias de potencial en los electrodos. Esta diferencia de potencial que se genera cuando movemos la carga de un electrón de un punto a otro se conoce como potencial de celda ( $E$ ) o fuerza electromotriz ( $fem$ ) y se mide en Volts ( $V$ ).

E irá disminuyendo mientras la corriente fluye hasta llegar a un nuevo estado de equilibrio en donde se habrá alcanzado cierto potencial, el cual es conocido como potencial de celda o potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y una corriente máxima  $I$  como se muestra en la Gráfica 2.



**Gráfica 2.** Curvas de polarización anódica y catódica.

Conforme la corriente aumenta la diferencia en los potenciales se va haciendo más pequeña hasta llegar a cero, en donde se define la corriente máxima, y se alcanza un nuevo potencial de celda intermedio entre ambos valores de potencial de los electrodos y un nuevo estado de equilibrio.

La polarización es la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos que tiene lugar al cerrarse el circuito. Gráficamente es la función potencial contra densidad de corriente, la cual es conocida como curva de polarización, donde se muestra el efecto del flujo de la corriente sobre el voltaje de una celda.<sup>15,16</sup>

La intersección de las curvas de polarización anódica y catódica nos dará el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión, que será proporcional a la velocidad de corrosión.<sup>17</sup> El grado de polarización depende de la naturaleza del metal, del electrólito y del área del electrodo.

## 2.5. Cinética de la corrosión

La tendencia de los metales hacia la corrosión está dada por la termodinámica, mientras que la velocidad de la corrosión está dada por la cinética. En la práctica lo que interesa es poder prever y

calcular la velocidad de la corrosión. La energía de activación de la reacción de corrosión y sus propiedades cinéticas dependen del potencial químico, temperatura y propiedades electrocatalíticas de los reactivos.

Se puede obtener información acerca de la reacción por la medición del voltaje de la celda y la corriente eléctrica; el voltaje de la celda es proporcional al cambio de energía libre y la corriente es proporcional a la velocidad de la reacción ( $K_{\text{corr}}$ ).<sup>18</sup>

Hay numerosos métodos para calcular los valores de  $K_{\text{corr}}$  para diferentes materiales, como metales y aleaciones, entre las que incluyen técnicas microscópicas, gravimétricas (pérdida de peso), electroquímicas (curvas de polarización) y espectroscópicas (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS).

### 2.5.1. Técnicas electroquímicas

El estudio de los fenómenos de corrosión puede abordarse mediante distintas técnicas electroquímicas que permitan evaluar los parámetros eléctricos asociados a procesos de transporte de carga.

La mayor parte de los métodos electroquímicos están basados en la perturbación controlada de una de las dos variables eléctricas fundamentales, voltaje o corriente, y la medición de la otra variable como consecuencia de la alteración introducida al sistema. Haciendo uso de estos métodos es posible estimar la velocidad de corrosión y, además, extraer información adicional sobre las características del sistema difíciles de obtener mediante otras técnicas experimentales.

Las ventajas de los métodos electroquímicos son tiempos de medida cortos, y pueden proporcionar información del mecanismo, la cual ayuda no solo en el diseño de las estrategias para la protección contra la corrosión, sino también en el diseño de nuevos inhibidores de corrosión. Dentro de estas técnicas, las más empleadas son las de resistencia de polarización (RP), voltametría cíclica (VC) e impedancia electroquímica (IE).<sup>19</sup>



### 2.5.1.1. Resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización o polarización lineal es una técnica electroquímica que se utiliza para medir las velocidades de corrosión. El fundamento de la técnica se basa en la ecuación de Stearn y Geary (Ecuación 14), en donde la pendiente de ésta ecuación está relacionada con la velocidad de la corrosión (por medio de la corriente  $i$ ) y las pendientes de Tafel, donde  $i_{corr}$  es la densidad de corriente,  $B$  es una constante que se calcula a partir de las constantes de Tafel.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

**Ecuación 14.** Relación de Stearn y Geary.

Esta ecuación establece la relación entre la velocidad de corrosión o densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), con la resistencia a la polarización  $R_p$ . Esta ecuación es parecida a la ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia. La constante  $B$  sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad. Estos parámetros solo se cumplen bajo condiciones experimentales ideales, las cuales no se discutirán aquí.

La curva de polarización de la Gráfica 3 muestra el aparente comportamiento lineal de una variación de voltaje de los electrodos con respecto al paso de corriente, y la polarización de los electrodos ( $\eta$ ). A partir de esta gráfica, la  $R_p$  se ha definido como se establece en la Ecuación 15:

$$R_p = \left( \frac{\partial E}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0}$$

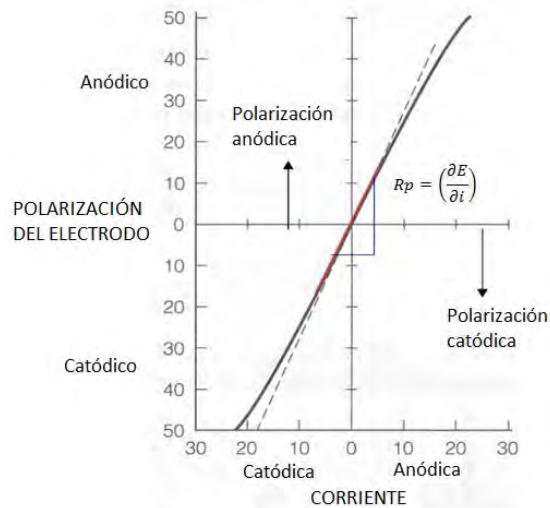
**Ecuación 15.** Resistencia a la polarización  $R_p$  como razón de cambio de la diferencia de potencial con respecto a la corriente  $i$ .

Si reordenamos se obtiene:

$$\frac{1}{R_p} = \left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_{corr}}$$

**Ecuación 16.** Inverso de la Resistencia a la polarización  $R_p$ .

O dicho en otras palabras, la  $R_p$  es la pendiente a la curva de polarización.<sup>20</sup>



Gráfica 3. Polarización del electrodo contra el potencial.<sup>21</sup>

## 2.6. Factores que afectan a la corrosión

La celda de corrosión explica muchos fenómenos básicos en el proceso, pero muchos otros factores influyen en la velocidad y tipo de corrosión, entre los que se encuentran:

- Acides o alcalinidad (pH)
- Temperatura
- Flujo monofásico y multifásico
- Composición química del agua
- Presencia de sales
- Tipo de metal.

## 2.7. Fuentes de corrosión en la producción de aceite y gas

Los principales medios y procesos de corrosión en la industria del petróleo son:

- HCl y sus soluciones acuosas
- Sulfuro de Hidrógeno (H<sub>2</sub>S)
- Oxígeno (O<sub>2</sub>)
- Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)
- Ácido nafténico
- Corrosión de acero en interfaces electrolito-hidrocarburo
- Corrosión de acero en ambientes de dos fases emulsificadas

## 2.8. Protección de los metales frente a la corrosión

El inicio de la corrosión en las estructuras metálicas es una certeza observable con toda claridad y permite tomar medidas oportunas. Hay por tanto, muchas técnicas empleadas para la protección de los metales contra la corrosión como la importancia del diseño, una buena elección del material en función del ambiente y los materiales que estén en contacto con éste. Es importante que todo personal técnico esté informado acerca de los distintos aspectos de la corrosión, degradación y protección contra estos fenómenos, asimismo, es importante fomentar la importancia de la investigación de nuevos materiales y la degradación de los mismos.

Otros métodos muy comunes son el galvanizado, el niquelado, e incluso la protección catódica, además del uso de inhibidores de corrosión.<sup>1, 22</sup>

### 2.8.1. Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son sustancias que agregadas en pequeñas concentraciones al medio de corrosión, disminuyen o previenen la reacción del metal con el medio.<sup>4</sup> Los inhibidores ofrecen la ventaja de aplicación *in-situ* sin causar una disrupción significativa al proceso. De cualquier modo, hay serias consideraciones cuando se escoge un inhibidor, como pueden ser:

- El costo del inhibidor
- La toxicidad del inhibidor
- Disponibilidad del inhibidor
- Amabilidad ambiental
- Facilidad de aplicación.<sup>23</sup>

### 2.8.2. Inhibidores verdes

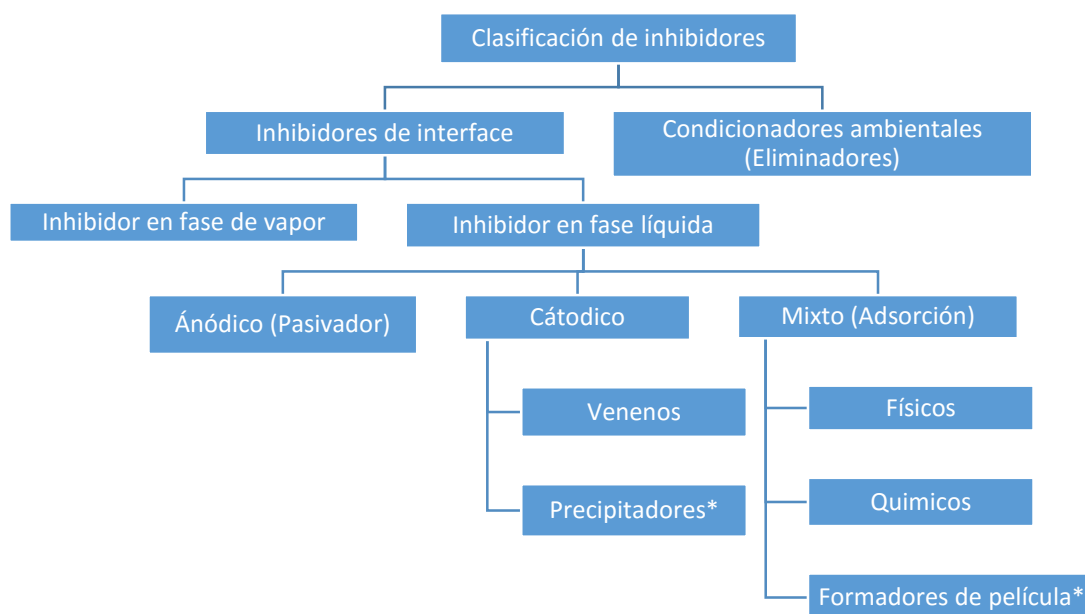
La mayoría de los inhibidores de corrosión usados desde mediados del siglo pasado eran perjudiciales para los seres vivos por su toxicidad e impacto ambiental. Actualmente, se han tratado de sustituir por diversos inhibidores verdes, que se obtienen de fuentes naturales como plantas y frutos, mejorando sus propiedades anticorrosivas y aumentando la disponibilidad, además de disminuir costos, toxicidad e impacto ambiental.<sup>5,6,24</sup>

Los requisitos ambientales requeridos para los inhibidores de corrosión todavía se están desarrollando, pero dos parámetros a considerar muy importantes son la demanda biológica de

oxígeno (DBO) y la concentración letal 50 ( $CL_{50}$ ).<sup>25</sup> La DBO es un indicativo acerca de la biodegradabilidad de los inhibidores de corrosión, se expresa en porcentaje y debe ser superior al 60 % para que el material pueda considerarse biodegradable; mientras que  $CL_{50}$  es un indicativo acerca de la toxicidad de los inhibidores y se define como la concentración del inhibidor necesaria para matar el 50 % de la población total de los animales de prueba en un ensayo biológico. Los resultados están expresados como miligramos de químico por litro de líquido, para tiempos de exposición de 24 y 48 horas.

### 2.8.3. Clasificación de los inhibidores de corrosión

Una clasificación cualitativa de los inhibidores se presenta a continuación:



**Esquema 1.** Clasificación de los inhibidores de corrosión.\*Forman estructuras tridimensionales en la interfase.<sup>26</sup>

#### 2.8.3.1. Condicionantes ambientales o eliminadores (scavengers)

La corrosión puede ser controlada por la remoción de las especies químicas corrosivas presentes en el medio. Los inhibidores que disminuyen la corrosividad del medio por eliminación de sustancias agresivas son llamados condicionantes ambientales o eliminadores (scavengers).

Uno de estos inhibidores es la hidrazina, la cual elimina al oxígeno a través de la reacción que se muestra en la Ecuación 17, con lo que se evita que se lleve a cabo la reacción catódica que se muestra en la Ecuación 3.



**Ecuación 17.** Reacción con hidrazina para la eliminación de oxígeno.

Otros eliminadores utilizados son los iones sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) y el bisulfito ( $\text{HSO}_3^{1-}$ ) los cuales en combinación con oxígeno forman sulfato.<sup>27</sup>

### 2.8.3.2. Inhibidores de interface

Los inhibidores de interface controlan la corrosión por formación de una película en la interface metal/ambiente; pueden clasificarse en inhibidores de fase líquida e inhibidores de fase de vapor. Estos no se discutirán en este trabajo.

#### 2.8.3.2.1. Inhibidores de fase líquida

Estos se clasifican en:

- *Anódicos o pasivantes*: si inhiben la reacción anódica.
- *Catódicos*: si inhiben la reacción catódica.
- *Mixtos*: si inhiben ambas reacciones electroquímicas.

##### 2.8.3.2.1.1. Inhibidores anódicos o pasivantes

Estos inhibidores generan un cambio de potencial químico hacia la dirección anódica forman películas de óxidos protectoras sobre la superficie del metal, la cual, aísla al metal del medio de corrosión y desplaza la superficie metálica hacia la zona de pasivación, es por ello que se conocen como pasivadores. Los más usuales son cromatos, nitratos, tungstatos y molibdatos.<sup>28,29</sup> Cuando la concentración del inhibidor no es la adecuada, el proceso de corrosión se puede acelerar, en vez de inhibir.

##### 2.8.3.2.1.2. Inhibidores catódicos

Estos controlan la corrosión ya sea por la disminución de la tasa de reducción (venenos catódicos) o por precipitación selectiva sobre las superficies catódicas (precipitadores catódicos).

Los venenos catódicos, como compuestos de azufre y selenio, son adsorbidos en la superficie metálica, mientras que los compuestos de arsénico, bismuto y antimonio son reducidos en el cátodo y forman una capa metálica. Los fosfatos, silicatos y boratos forman películas protectoras que disminuyen la velocidad de la reacción catódica debido a que limitan la difusión de oxígeno a través de la superficie metálica. Este tipo de compuestos no es posible usarlos en medios ácidos ya que la evolución de hidrógeno ocasiona un fenómeno conocido como *cracking* (o agrietamiento, en español), el cual, es la descomposición de ciertas estructuras en otras de menor tamaño.

Los precipitadores catódicos incrementan la alcalinidad en los sitios catódicos y precipitan compuestos insolubles sobre la superficie del metal. Los inhibidores de este tipo más usuales son los carbonatos de calcio y magnesio.

#### *2.8.3.2.1.3. Inhibidores orgánicos (mixtos)*

Cerca del 80 % de los inhibidores son compuestos orgánicos que no se pueden clasificar como tal en inhibidores catódicos o anódicos, ya que a veces actúan inhibiendo ambas reacciones. La eficiencia de los inhibidores orgánicos radica en que tienen la capacidad de adsorberse en la superficie metálica cubriéndola y aislándola del medio. La adsorción depende de la estructura química del inhibidor, de la carga de la superficie metálica y del tipo de electrolito.

En este contexto, estos inhibidores protegen al metal de tres posibles formas:

- Adsorción física (fisorción)
- Adsorción química (quimisorción)
- Formación de película.

La fisorción se debe a la atracción electrostática de tipo dipolo entre las moléculas del inhibidor y la superficie del metal. La quimisorción es un proceso que involucra transferencia o compartimiento de electrones desde el inhibidor hacia la superficie metálica y la formación del enlace coordinado. El valor de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  para la fisorción del inhibidor en solución acuosa puede alcanzar valores de hasta -20 KJ/mol mientras que los valores para la quimisorción oscilan entre los -40 KJ/mol.<sup>30</sup>

Los inhibidores usados en la práctica raramente son sustancias puras. Los inhibidores comerciales pueden contener aparte de los inhibidores de corrosión, otros ingredientes como surfactantes, demulsificadores, transportadores (disolventes) y biocidas.

Los inhibidores provenientes de compuestos orgánicos contienen grupos funcionales que integran uno o más heteroátomos como N, O, S, P o Se, a través de los cuales, los inhibidores se anclan sobre la superficie del metal. Estos grupos están unidos a una cadena principal conocida como columna vertebral, que aumenta la capacidad del inhibidor de cubrir una mayor área de superficie. Las unidades repetitivas más comunes de la cadena principal son grupos metilo y fenilo. La columna vertebral puede contener moléculas adicionales o grupos sustituyentes que mejoran la unión electrónica del grupo de anclaje y la cobertura de la superficie. Se atribuye la capacidad de inhibición de corrosión a la donación de pares electrónicos a los átomos de metal. En la Tabla 2 se muestra un resumen de la constitución de un inhibidor orgánico.

**Tabla 2.** Constitución de un inhibidor de corrosión orgánico.

Grupo de anclaje	Cadena principal	Grupos sustituyentes
Se une al metal	Proporcionan la cobertura de la superficie	Aportan fuerza electrónica y superficie de cobertura

#### 2.8.3.2.1.3.1 Ejemplos de inhibidores de corrosión mixtos

Existen una gran variedad de inhibidores de corrosión derivados de compuestos orgánicos, los cuales presentan una amplia gama de mecanismos. A continuación se describen algunos ejemplos de los inhibidores de corrosión orgánicos más usuales.

##### *Polímeros electro conductores*

En la polimerización *in-situ* de compuestos aromáticos como pirrol, tiofeno y anilina, se producen películas homogéneas adhesivas sobre la superficie del metal. Estas películas son conductores electrónicos y tienen la ventaja de presentar tolerancia a microdefectos y arañazos menores. Debido a estas propiedades, las películas repasivan las áreas expuestas de los metales donde hay defectos en la película pasiva.

### Complejos de coordinación

Los quelantes proporcionan tanto inhibición, como aceleración del proceso de corrosión, dependiendo de la estructura y grupos funcionales. Los quelantes que exhiben alta actividad superficial quelatante y baja solubilidad en solución acuosa son inhibidores de corrosión muy eficaces, si no presentan estas características estimulan la corrosión.

La molécula de 8-hidroxiquinolina satisface los requerimientos estructurales necesarios para la quelatación superficial (Figura 3), la desventaja es que se forma una película no adherente debido a su alta solubilidad. Por otro lado, los pirocatecoles (Figura 4) presentan una actividad quelatante superior sobre la superficie metálica.

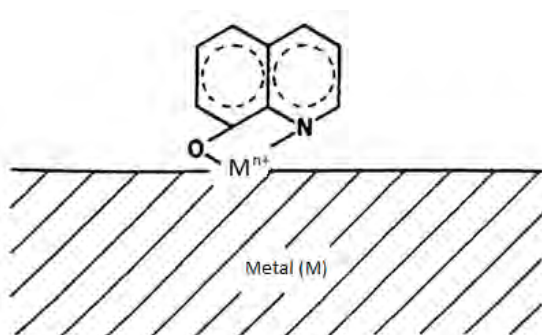


Figura 3. Quelatación superficial de 8-Hidroxiquinolina.

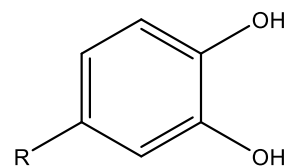


Figura 4. Estructura química del pirocatecol, donde R pueden ser diversas cadenas alquílicas.

La eficiencia de la inhibición en los casos anteriores se puede aumentar por la disminución de la solubilidad a través de una alquilación, como se muestra en la Tabla 3.

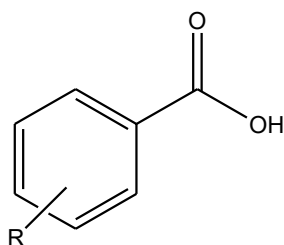
Tabla 3. Dependencia de la eficiencia de inhibición con el tamaño de la cadena.<sup>20</sup>

INHIBIDOR	SUSTITUYENTE R	% Ef DE INHIBICIÓN
Pirocatecol	-H	14
4-Metilpirocatecol	-CH <sub>3</sub>	84
4- <i>n</i> -Butilpirocatecol	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	93
4- <i>n</i> -Hexilpirocatecol	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	96

### Inhibidores que contienen oxígeno

El más utilizado es el ácido benzoico y sus derivados. La adsorción y la eficiencia de inhibición dependen de la naturaleza química de los sustituyentes. Los grupos electro-donadores aumentan la inhibición debido a un incremento en la densidad electrónica al grupo de anclaje (-COOH) (Figura 5). Por otro lado los grupos electroattractores disminuyen la inhibición por una baja en la densidad electrónica.

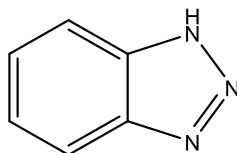




**Figura 5.** Estructura general de derivados del ácido benzoico, donde R pueden ser diversas cadenas alquílicas.

### *Inhibidores que contienen átomos de nitrógeno*

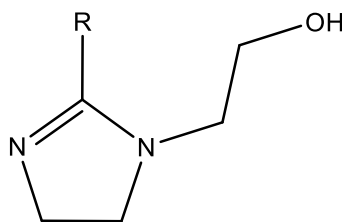
El Benzotriazol (BTA) y sus derivados son inhibidores efectivos para muchos metales, especialmente el cobre. A bajas concentraciones, el BTA se adsorbe ligeramente sobre la superficie metálica, mientras que a altas concentraciones ocurre la precipitación lenta de complejos sobre la superficie, inhibiendo la corrosión. Debido a la lenta formación de estos complejos la eficiencia de BTA aumenta con el tiempo. La estructura química de BTA se muestra en la Figura 6.



**Figura 6.** Estructura química de BTA.

Se ha reportado el uso de imidazolininas derivadas de aceites vegetales, obtenidas a partir de extractos de café y de aceite de coco. Estos compuestos han sido ampliamente usados para prevenir la corrosión por  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en la industria petrolera.<sup>31,32</sup>

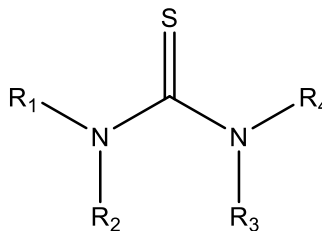
Normalmente los inhibidores de imidazolininas son adsorbidos sobre la superficie metálica, formando una barrera protectora que evita el contacto de agentes corrosivos con el metal. La absorción de las moléculas del inhibidor en la superficie del acero ocurre por atracciones electrostáticas y por la transferencia parcial de cargas entre las moléculas del inhibidor. Esta transferencia de carga es promovida por un par de electrones de los átomos de nitrógeno presentes en la molécula orgánica, y es la responsable de la formación de un enlace coordinado entre el metal y el inhibidor.<sup>33</sup>



**Figura 7.** Estructura química de las imidazolinol obtenidas a partir de aceites vegetales, donde R constituye las cadenas de los ácidos grasos del aceite vegetal.

#### *Inhibidores que contienen átomos de azufre*

Las tioureas y sus derivados (Figura 8) se utilizan como inhibidores de corrosión para muchos metales. Son compuestos poco tóxicos y de bajo impacto ambiental. La eficiencia en la inhibición de los derivados de tioureas depende del peso molecular. Se obtiene una elevada eficiencia de inhibición a bajas concentraciones de moléculas largas.



**Figura 8.** Estructura química de las tioureas.

También se ha empleado el uso de sulfonatos como agentes inhibidores de corrosión, de los cuales se hablará más adelante.

#### 2.8.4. Inhibidores de corrosión en la industria de producción de petróleo

La inyección de inhibidores de corrosión es una práctica estándar en los sistemas de producción de aceite y gas para control de la corrosión de las estructuras de acero internas. Los Inhibidores son solubles en agua y en dispersiones agua-aceite, y se inyectan de forma continua.<sup>17,18</sup>

Las refinerías y las industrias petroquímicas emplean una variedad de inhibidores de formación de película para controlar la corrosión por vía húmeda. La mayoría de los inhibidores son compuestos orgánicos nitrogenados de cadena larga como aminas y amidas.

Las dos fuentes más comunes de la inhibición de la corrosión que se deben considerar son:

- a) La adición de inhibidores de la corrosión
- b) La inhibición por componentes presentes en el aceite crudo.

## 2.9. Eficiencia de los inhibidores de corrosión

La eficiencia  $Ef$  de un inhibidor es un indicativo de la efectividad o garantía de un inhibidor de corrosión.  $Ef$  se obtiene a partir de las velocidades de corrosión  $K_{corr}$ , por lo que las técnicas que se utilizan para determinar las velocidades de corrosión, como técnicas gravimétricas y de comportamiento electroquímico, también se utilizan para determinar  $Ef$ ; mientras que la absorción y/o precipitación de un inhibidor de corrosión dentro de una superficie de metal puede ser evaluada perfectamente mediante el método de cristal de cuarzo.<sup>34</sup>

El porcentaje de la eficiencia de un inhibidor  $\% Ef$  se puede obtener utilizando la Ecuación 18 donde se relaciona  $\%Ef$  en función de las velocidades de corrosión sin inhibidor ( $K_{corr}^O$ ) y con inhibidor ( $K_{corr}^{inh}$ ).

$$\% Ef = \frac{K_{corr}^O - K_{corr}^{inh}}{K_{corr}^O} \times 100$$

**Ecuación 18.** Porcentaje de eficiencia de inhibición de corrosión en función de las velocidades de corrosión.

Si tomamos en cuenta que la  $K_{corr}$  se puede determinar en función de la corriente  $i$ , según la Ecuación 14,  $\% Ef$  se puede obtener por la Ecuación 19 en donde  $i_{corr}^O$  es la velocidad de corrosión del metal sin el inhibidor y  $i_{corr}^{inh}$  es la velocidad de corrosión con el inhibidor.<sup>35</sup>

$$\% Ef = \frac{i_{corr}^O - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^O} \times 100$$

**Ecuación 19.** Porcentaje de eficiencia de inhibición de corrosión en función de la corriente  $i$ .

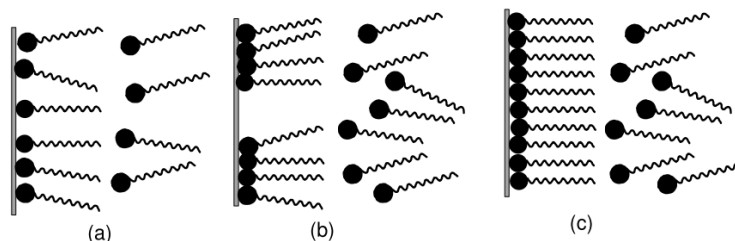
## 2.10. Sulfonatos

Los sulfonatos son compuestos que tienen una gran cantidad de aplicaciones en ingeniería industrial como surfactantes, detergentes, agentes antidesgaste a presión extrema (AW/EP, AntiWare / Extreme Pressure) e inhibidores de corrosión.<sup>36</sup>

La aplicación de surfactantes como inhibidores de la corrosión ha sido ampliamente estudiada. Se piensa que las interacciones coulombianas e hidrofóbicas de los surfactantes ayudan a estabilizar a especies reactivas que se generan durante el proceso de corrosión,<sup>37</sup> y está demostrado que la adsorción de estas moléculas en la superficie del metal es el fenómeno responsable de la inhibición de la corrosión.<sup>38, 39.</sup>

Los materiales basados en sulfonatos de calcio y sodio suelen ser muy útiles para inhibir la corrosión. Composiciones complejas basadas en sulfonatos derivados de petróleo, han ganado amplia aceptación en la formulación de cubiertas que previenen la formación de corrosión en partes expuestas a atmósferas corrosivas.

Ha sido reportada la capacidad para inhibir la corrosión del acero suave del Dodecibencensulfonato de sodio (DBSS), el cual, reduce significativamente la velocidad de corrosión.<sup>40</sup> Este efecto está relacionado con la adsorción del surfactante aniónico en la superficie de acero suave cargada positivamente a través de atracciones electrostáticas. El DBSS es adsorbido físicamente sobre la superficie de metal y la fuerza de la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura. La eficiencia de la inhibición de DBSS aumenta con el aumento de la concentración del inhibidor, ya que la adición de DBSS conduce a un aumento en la energía de activación del proceso de corrosión.



**Figura 5.** Representación esquemática para el proceso de adsorción de moléculas de surfactante sobre la superficie metálica. a) Adsorción de simples moléculas a baja concentración; b) Formación de una hemi-micela a una concentración superior; c) formación de multicapas a una concentración muy alta del inhibidor.<sup>37</sup>

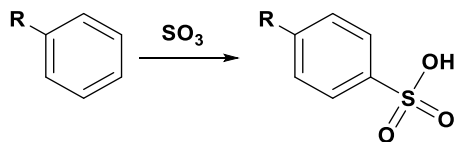
### 2.10.1. Síntesis de sulfonatos

Los sulfonatos suelen producirse por reacciones de neutralización de los ácidos sulfónicos en presencia de hidróxidos u óxidos de metales térreos como sodio, calcio, magnesio y bario. Los dos tipos de sulfonatos que se fabrican comúnmente son los siguientes:

1. Sulfonatos derivados de petróleo: Son sintetizados a partir del tratamiento de aceite de petróleo con ácido.
2. Sulfonatos sintéticos: Estos compuestos se obtienen mediante la sulfonación de compuestos alquilaromáticos de cadena larga o a partir de aceites vegetales.

#### 2.10.1.2. Síntesis de Arilsulfonatos

Comprenden una clase de compuestos que pueden ser derivados del petróleo o de materias primas sintéticas. Entre los sulfonatos que se han reportado como inhibidores de corrosión, se encuentran los derivados de ácidos sulfónicos aromáticos enlazados a cadenas arílicas de alto peso molecular. Estos ácidos sulfónicos son formados por la reacción de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) con diversos anillos bencénicos, como se muestra en el Esquema 2.



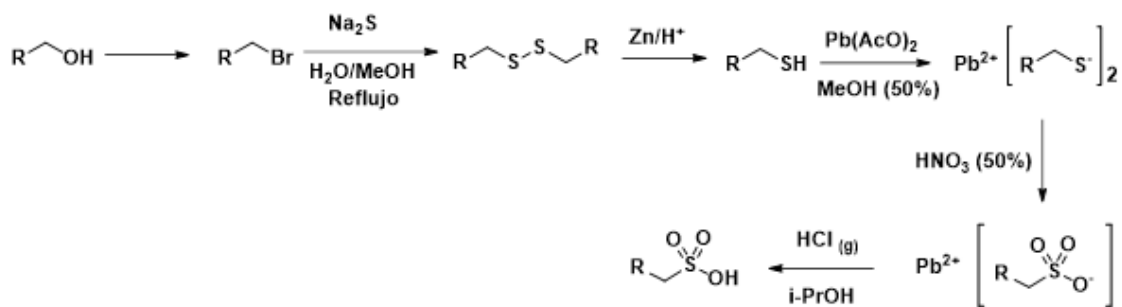
**Esquema 2.** Reacción de sulfonación de compuestos aromáticos con  $\text{SO}_3$ , donde R pueden ser diversas cadenas alquílicas.

## 2.10.1.3. Síntesis de Alquilsulfonatos

Son diferentes los métodos de síntesis de alquilsulfonatos que están reportados a partir de alcoholes grasos. Entre las rutas de síntesis que se han reportado se encuentran los siguientes.

## 2.10.1.3.1. Método de Noller y Gordon.

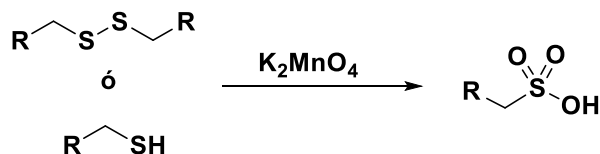
El método de Noller y Gordon<sup>41</sup> consiste en síntesis de alquilmercaptanos, a partir del alcohol graso, y su posterior oxidación a alquilsulfonatos con ácido nítrico al 50%.



**Esquema 3.** Método de Noller y Gordon para la síntesis de ácido alquilsulfónico. Donde R es una cadena alquílica lineal de 8 a 13 carbonos.

## 2.10.1.3.2. Método de Collins, Hilditch, Marsh y Mc Liod

Más tarde Collins, Hilditch, Marsh y Mc Liod describieron un método similar, en el cual, los alquilmercaptanos o disulfuros fueron oxidados a los correspondientes ácidos sulfónicos con solución de permanganato de potasio en acetona o ácido acético.<sup>42</sup>

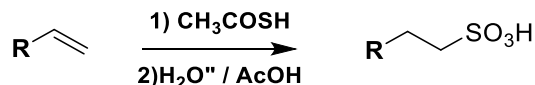


**Esquema 4.** Método de Collins, Hilditch, Marsh y Mc Liod para la síntesis de ácido alquilsulfónico.

## 2.10.1.3.3. Método de Showell, Russel y Swern

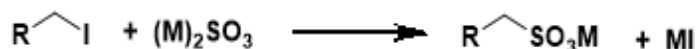
En 1961 se reportó la síntesis de ácidos sulfónicos a partir de 1-olefinas.<sup>43</sup> Este procedimiento involucra la adición por radicales libres de ácido tiolacético a la 1-olefina deseada para dar un

tiolacetato terminal, seguido por la oxidación con peróxido de hidrógeno (92-93 %) y ácido acético directamente para obtener el ácido alcanosulfónico.



**Esquema 5.** Método de Showell, Russel y Swern para la obtención de ácido alquilsulfónico, donde R puede ser una cadena alquílica o hidroxialquílica.

#### 2.10.1.3.4. Método de Strecker



**Esquema 6.** Esquema general para la reacción de Strecker para la síntesis de diversos Alquilsulfonatos. Dónde R = cadena alquílica lineal de 0 a 16 carbonos y M = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Esta reacción es conocida como reacción de Strecker y fue reportada cerca de 1868 por Strecker y otros colaboradores.<sup>41</sup> Se puede utilizar cualquier halogenuro mientras que los sulfitos de sodio, potasio y amonio son los más efectivos en la sulfonación (Esquema 6).

Esta reacción se ha utilizado para la síntesis de sulfonatos a partir de yoduros de etilo y de metilo, cloruro de etileno, quinonas cloradas, cloruro de bencilo y muchos otros compuestos. Para el caso de ácidos alquilsulfónicos de alto peso molecular como sulfonatos de laurilo o sulfonatos de cetil o el procedimiento consiste en calentamiento del haluro de alquilo con un exceso de solución de sulfito de sodio acuoso en ocasiones en un autoclave a 200°C por varias horas.

Esté método de síntesis de alquilsulfonatos parece ser más sencillo, ya que elimina la oxidación de alquilmertaptanos a partir de haluros de alquilo, y la purificación final de los sulfonatos presenta muchos menos problemas que en otros casos.

## 2.11. Aceite de coco

*Cocus nucifera L.*, especie perteneciente a la familia *Palmae*, es el nombre científico de lo que conocemos como palma de coco. Su fruto es una dropa característica por su gran tamaño, constituida por tres cáscaras de 20 a 30 cm de diámetro y es denominada coco.

El aceite de coco es de color ligeramente amarillo cuando se encuentra puro y fresco, tornándose de color oscuro cuando se acidifica. Es un triglicérido que tiene en su estructura más del 90 % de ácidos grasos saturados, lo cual le brinda gran resistencia a la ranciedad.

Los ácidos grasos que constituyen al aceite de coco son ácido laurico, mirístico, esteárico, linoleico, oleico, cáprico, caprílico y palmítico, siendo el ácido laurico el que se encuentra en mayor proporción. La composición del aceite de coco varía de acuerdo a la región geográfica, madurez, clima y otros factores geográficos.

**Tabla 4.** Composición del aceite de coco.<sup>44</sup>

Ácido graso	Fórmula	Porcentaje %
Caprílico	$C_8H_{16}O_2$	6.60
Cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	5.07
Laurico	$C_{12}H_{24}O_2$	46.45
Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	20.57
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	9.16
Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	2.93
Oleico	$C_{16}H_{34}O_2$	7.12
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	1.64

Por su alto contenido de ácido laurico y otros ácidos grasos de cadena corta, que le confieren características especiales, tiene preferencia en el mercado, respecto de otros aceites vegetales, particularmente porque tiene un amplio rango de posibilidades para consumo directo y en la industria.

A partir de aceite de coco se fabrica detergente de ropa, jabón de tocador, champú y cosméticos. Como suavizador del combustibles y sustituto de aceite diésel, su consumo no se ve favorecido dado que son más baratos los derivados del petróleo, aunque con frecuencia los consumidores prefieren el aceite de coco por ser un producto natural biodegradable, con respecto a los materiales sintéticos o derivados del petróleo.

Son múltiples los usos industriales que se dan al aceite de coco, entre los que se pueden citar los siguientes: en la plastificación de vidrios inastillables, materia prima para la fabricación de resinas sintéticas e industria del papel, en la elaboración de tintes para tejidos e inhibidores de corrosión, etc.<sup>45</sup> Además, por su excelente resistencia a la ranciedad, los productos elaborados a partir del aceite de coco pueden ser almacenados por largo tiempo.<sup>46</sup>



La producción de coco en México, en particular en el Estado de Guerrero, ha rebasado al consumo, por lo que se ha buscado darle uso al excedente de coco producido. El cultivo comercial del cocotero en nuestro país tiene más de cien años. Sin embargo, no fue sino hasta la segunda mitad de la década de los 40's cuando mostro un crecimiento acelerado, convirtiéndose en un importante motor de la economía de las regiones costeras, tanto del Pacífico como del Golfo.<sup>9</sup>

### 3. Planteamiento del problema

El aceite de coco es un recurso natural que puede ser explotado para la producción de diversos productos como biodiesel, detergentes, surfactantes e inhibidores de corrosión, etc. A pesar de la amplia variedad de aplicaciones que presenta el aceite de coco, hace algunos años la demanda de éste producto disminuyó notoriamente, reflejándose en una disminución de la producción que oscila entre 60 y 70 % del máximo de producción alcanzado y una disminución en el precio de éste producto.

La zona costera sur de Guerrero es una zona de alta producción de coco que no ha sido aprovechada económicamente, por lo que la explotación de este recurso natural podría traer beneficios económicos para 300 mil familias.

Es por ello que es de especial interés generar un valor agregado al aceite de coco a partir de la búsqueda de distintas aplicaciones industriales, lo que generaría mayor demanda y un incremento en el precio de éste producto.

En el presente trabajo se desarrolló un método de obtención de laurilsulfonato de sodio, a partir de 1-dodecanol comercial. Esta metodología se aplicará en la preparación de mezclas de 1-alquilsulfonatos de sodio, a partir de la mezcla de alcoholes grasos obtenida por reducción de aceite de coco, los cuales tienen una potencial aplicación como inhibidores de corrosión, y dadas sus propiedades fisicoquímicas es posible utilizarlos en un amplio rango de condiciones.

Al ser derivados de aceites vegetales se espera que los 1-alquilsulfonatos sean productos que presenten baja toxicidad e impacto ambiental.

## 4. Objetivos

### Generales:

- Desarrollar un método para la obtención de Laurilsulfonato de sodio como modelo de síntesis para aplicarlo a la obtención de 1-alkilsulfonatos de sodio como inhibidores de corrosión a partir de la mezcla de alcoholes obtenida por reducción del aceite de coco.

### Particulares:

- Emplear al 1-Dodecanol comercial como modelo para el desarrollo y optimización de la síntesis.
- Aplicar la síntesis optimizada en la obtención de alkilsulfonatos de sodio empleando la mezcla de alcoholes obtenida por reducción del aceite de coco.
- Caracterizar por técnicas espectroscópicas el sulfonato derivado del 1-dodecanol.
- Enviar los sulfonatos sintetizados para evaluar la eficiencia en la inhibición de la corrosión.

## 5. Hipótesis

Es posible sintetizar alquilsulfonatos de sodio empleando la mezcla de alcoholes grasos obtenida por reducción del aceite de coco como potenciales inhibidores de corrosión, a partir de materias primas accesibles y aplicando estrategias químicas simples.

## 6. Material y métodos

### 6.1. Métodos y técnicas generales

El tipo de estudio del presente trabajo según la clasificación de Méndez es Experimental, Prolectivo, Longitudinal y Comparativo.

Los reactivos y materias primas fueron adquiridos de Sigma-Aldrich M.R. y J.T. Backer M.R. Los disolventes orgánicos empleados fueron de grado técnico.

El avance y término de las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina (CCF), empleando gel de sílice sobre placas de aluminio de la marca Macherey-Nagel® tipo Alugram Xtra SIL G/UV254; los reveladores que se utilizaron fueron: luz ultravioleta 254/366 nm, ácido fosfomolíbico en metanol-agua y vapor de yodo.

Para la purificación por cromatografía en columna se empleó como fase estacionaria gel de sílice tipo flash (malla 230-400).

El espectro de infrarrojo se obtuvo en el laboratorio de espectroscopia de la FES Zaragoza Campus 2 en un espectrómetro de infrarrojo con Transformada de Fourier FTIR marca Pelkin-Elmer; mod. Spectrum TWO con accesorio de ATR con cristal de diamante, en una región entre 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  se obtuvo en un espectrómetro Varian Mercury a 200 MHz, en el Centro de Investigaciones Químicas de la UAEM. Se utilizó  $\text{D}_2\text{O}$  como disolvente. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm). Para indicar la multiplicidad de las señales se utilizan las abreviaturas: (s) simple, (d) doble, (t) triple, (q) cuádruple, (m) múltiple.

La evaluación del inhibidor de corrosión se realizó en el Instituto de Ciencias Físicas (ICF) de la UNAM mediante prueba con electrodo de cilindro rotatorio utilizando la técnica de Resistencia de Polarización Lineal con concentración del inhibidor de 25 ppm a 60 °C, en solución acuosa al 10% de NaCl y  $\text{CO}_2$  a saturación como agente corrosivo. El tiempo de prueba fue de 24 horas con una velocidad de barrido de 0.16 mV / s.

## 6.2. Materiales

### 6.2.1. Reactivos y materias primas

- Ácido bromhídrico al 48%
- 1-Dodecanol
- Yoduro de sodio
- Sulfito de sodio
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado comercial
- Celita
- Solución saturada de NaHCO<sub>3</sub>
- Solución de NaHSO<sub>3</sub> al 1%
- HCl al 30%
- Trietilamina (Et<sub>3</sub>N)
- *p*-Cloruro de tosilo (*p*-TsCl)
- Solkaflock
- Hielo
- Bromuro de N-cetil-N,N-dimetil-N-etilamonio

### 6.2.2. Disolventes grado técnico

- Heptano
- Metiltertbutiléter (MTBE)
- Acetato de etilo
- Metanol
- Tolueno
- Tetrahidrofurano (THF) anhidro
- Isopropanol
- Diclorometano
- Agua

### 6.2.3. Material

- Matracas bola de una y tres bocas
- Embudo de adición
- Refrigerante
- Reductores
- Matracas Kitazato
- Matracas Erlenmeyer
- Vasos de precipitado
- Probetas
- Embudos de separación
- Embudos de talle corto y largo
- Columna de fraccionamiento
- Adaptadores de termómetro
- Colector múltiple
- Cabeza de destilación
- Pipetas graduadas de vidrio
- Cola de destilación
- Papel indicador de pH
- Barras magnéticas de agitación

- Termómetro de mercurio
- Pinzas de tres dedos
- Manómetro
- Soporte universal

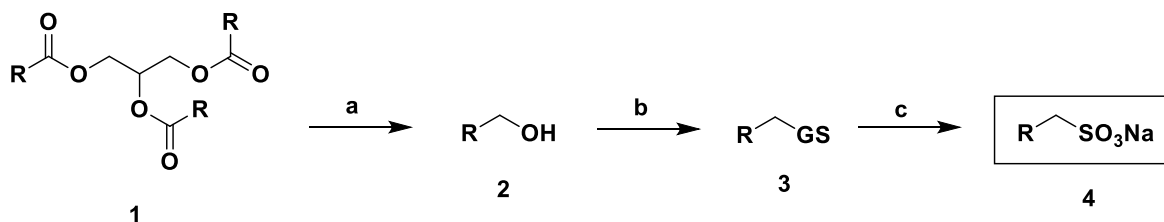
#### 6.2.4. Equipo

- Lámpara de UV; UVP mod. UVGL-58
- Bomba para vacío; Vacubrand mod. MZ2CNT
- Aparato Fischer-Johns
- Recirculador de agua
- Rotavapor; Buchi mod. R-205
- Balanza analítica; Ohaus mod. EP64C
- Balanza semianalítica
- Micro-pipetas; Gilson Mod. EK91997
- Reóstatos; ESTACO-ENERGY mod. 3PN10108
- Estufa para vacío
- Parrillas de agitación y calentamiento; IKA mod. RET-CV-S

## 7. Experimental

### 7.1. Esquema general de síntesis

La ruta de síntesis propuesta para la obtención de 1-alkilsulfonatos de sodio a partir de aceite de coco se representa en el Esquema 7. El método propuesto consiste en la reducción directa del aceite de coco (1) con NaBH<sub>4</sub>-MeOH en THF, obteniendo una mezcla de alcoholes grasos (2).<sup>47</sup> El grupo funcional alcohol (-OH) de la mezcla, posteriormente se transforma en un grupo saliente (-GS) como -OTs o algún halogenuro -X, donde X = Cl, Br o I, para formar el intermediario (3) requerido en la reacción de Strecker para obtener los alkilsulfonatos de sodio correspondientes (4).



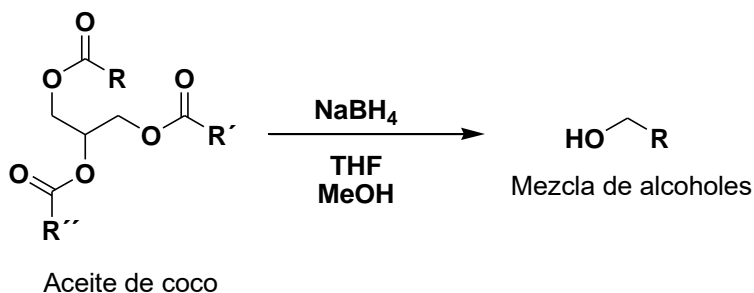
**Esquema 7.** Ruta de síntesis propuesta para la síntesis de alkilsulfonatos de sodio a partir de aceite de coco. a) 1) NaBH<sub>4</sub> - MeOH, THF; 2) reflujo; b) Condiciones de tosilación o halogenación; c) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, i-PrOH - H<sub>2</sub>O (1:1), reflujo. Donde GS es un grupo saliente como -OTs, -Cl, -Br o -I, R = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-, C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>-, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>-.

En primera instancia, se utilizó 1-dodecanol para probar y establecer las condiciones de reacción necesarias para obtener al laurilsulfonato de sodio y transferir esta misma metodología a la mezcla de alcoholes grasos derivados del aceite de coco, y posteriormente a nivel de planta piloto para su escalamiento industrial, procurando utilizar métodos eficientes, económicos y de bajo impacto ambiental.

El laurilsulfonato de sodio obtenido a partir del 1-dodecanol se caracterizó por técnicas espectroscópicas de IR y RMN <sup>1</sup>H y se evaluó su capacidad inhibitoria de corrosión en el Instituto de Ciencias Físicas (ICF) de la UNAM.



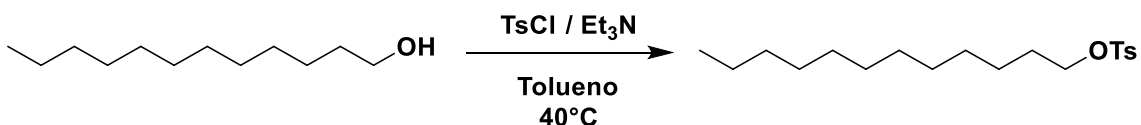
## 7.2. Reducción de aceite de coco a alcoholes grasos



**Ecuación 20.** Reducción de aceite de coco.

En un matraz bola de tres bocas de 1000 mL provisto de agitación magnética, termómetro, refrigerante y embudo de adición, se colocaron 50 g de aceite de coco, 300 mL de THF seco y 15.7 g de  $\text{NaBH}_4$ . Se calentó a  $50^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, se adicionaron 130 mL de MeOH por goteo durante dos horas aproximadamente y se coloca a reflujo por dos horas. Se verificó el fin de la reacción por CCF (Hept-AcOEt, 9:1 v/v) usando  $\text{I}_2$  como revelador. Se concentró a sequedad, se adicionaron 100 mL de solución de HCl 0.5 N, se extrajo con heptano (3x 30mL), se secó la fase orgánica con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se concentró a sequedad obteniendo 46.5g (93 %) de producto crudo.

## 7.3. Síntesis de *p*-Toluensulfonato de dodecilo

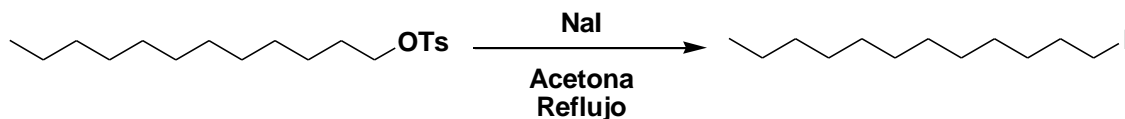


**Ecuación 21.** Síntesis de *p*-toluensulfonato de dodecilo a partir de 1-dodecanol.

En un matraz bola de tres bocas de 250 mL provisto de agitación magnética, se pesaron 22.36 g de 1-dodecanol, se agregaron 40 mL de tolueno, 19.65 g de *p*-TsCl y se dejó en agitación aproximadamente 20 min. Se agregaron lentamente 14.3 mL de  $\text{Et}_3\text{N}$  a  $37^\circ\text{C}$ , sin permitir que la temperatura exceda los  $40^\circ\text{C}$ , posteriormente se calentó a  $40^\circ\text{C}$ ; se monitoreó por CCF (Hept-DCM, 7:3 v/v). A las 24 horas se agregó un exceso de 10% de TsCl y 10 % de  $\text{Et}_3\text{N}$  ya que se nota la presencia de materia; después de 3 días se detuvo la reacción con presencia aún de materia prima. Se filtró sobre solkaflock y se concentró a sequedad, se observaron 2 fases las cuales se separaron lavando

la mezcla con AcOEt y separando las fases, se concentra la fase orgánica a sequedad obteniendo 28 g (82.35 %) de un líquido incoloro.

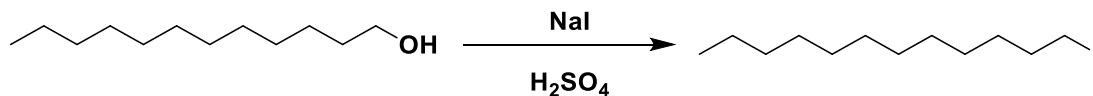
#### 7.4. Síntesis de 1-Iodododecano (Método de Sutton)



**Ecuación 22.** Síntesis de 1-iodododecano a partir de 4-metilbencensulfonato de dodecilo.

En un matraz bola de 250 mL provisto de agitación magnética, se pesaron 2 g de 4-metilbencensulfonato de dodecilo, se agregaron 153 mL de acetona, 1.83 g de NaI y se calentó a reflujo toda la noche. Se verificó el término de la reacción por CCF (Heptano) usando luz UV y I<sub>2</sub> como reveladores. Se agregaron 102 mL de agua y se evaporó la acetona, se extrajo con MTBE (3 x 25), se secó la fase orgánica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentró a sequedad. Se obtuvieron 1.36 g (78.64 %) de un líquido café.

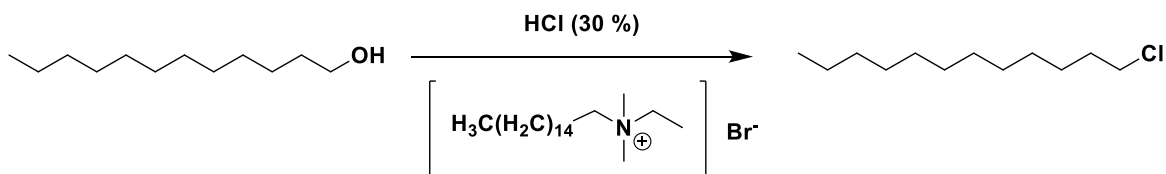
#### 7.5. Síntesis de 1-iodododecano



**Ecuación 23.** Síntesis de 1-iodododecano a partir de 1-dodecanol.

En un matraz bola de 100 mL provisto de agitación magnética, se pesaron 20 g de 1-dodecanol, 16.09 g de NaI, se agregaron 6 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y se calentó a 150 °C. La reacción se monitoreo por CCF (Hept-AcOEt, 8:2 v/v) usando luz UV, I<sub>2</sub> y ácido fosfomolibdico como reveladores. La reacción se detuvo a los 4 días, se cuenchó sobre hielo, se extrajo con heptano, la fase orgánica se filtró sobre celita, se lavó con 100 mL de agua y con 50 mL de solución saturada NaHCO<sub>3</sub>, se verificó pH=8, se lavó con 50 mL de agua y 100 mL de solución de NaHSO<sub>3</sub> al 1%. Se secó la fase orgánica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtró sobre algodón y se concentró a sequedad. El líquido café se destiló a presión reducida obteniendo 22.19 g (69.63 %) un líquido con punto de ebullición entre 150 y 154°C a 3.5 torr.

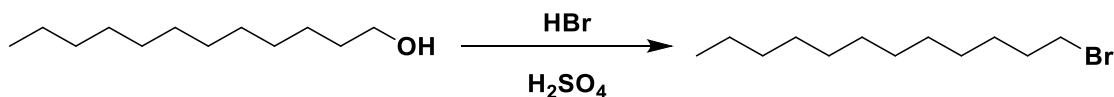
## 7.6. Síntesis de 1-Clorododecano



Ecuación 24. Síntesis de 1-clorododecano a partir de 1-dodecanol.

En un matraz bola de 1000 mL provisto de agitación magnética se pesaron 37.2 g de 1-dodecanol, 2 g (2.5 % mol) del catalizador y 528 mL de HCl al 30 %, se calentó a reflujo por 6 días, monitoreando por CCF (Hept-AcOEt, 8:2 v/v). Se extrajo con 180 mL de heptano. La fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentró a sequedad. El crudo se destiló obteniendo 21.76 g (53%) de un líquido incoloro con punto de ebullición de 4.5 mmHg / 130-135°C. Catalizador = Bromuro de *N*-Cetil-*N,N*-dimetil-*N*-etilamonio.

## 7.7. Síntesis de 1-Bromododecano

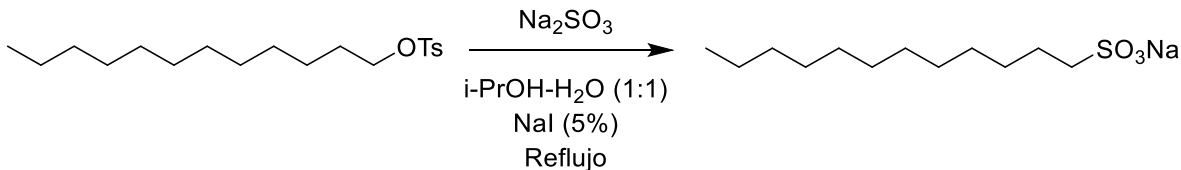


Ecuación 25. Síntesis de 1-bromododecano a partir de 1-dodecanol.

En un matraz bola de 250 mL provisto de agitación magnética, se pesaron 20 g de 1-dodecanol, se colocó en un baño de hielo, se agregaron 6 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 35 g de HBr y se calentó a reflujo por 7 horas. El término de la reacción fue verificado por CCF (Hept-AcOEt, 8:2 v/v) usando ácido fosfomolibdico como revelador. Se agregaron 100 mL agua y se separó la fase orgánica, la cual se lavó con 50 mL de solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y se extrajo con 100 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtró y se evaporó a sequedad. Se obtuvieron 19.9 g de producto crudo el cual se destiló a presión reducida obteniendo 15.34 g (57.34 %) de un líquido con punto de ebullición entre 137-187 °C a 36 mmHg.

## 7.8. Síntesis de 1-dodecanosulfonato de sodio

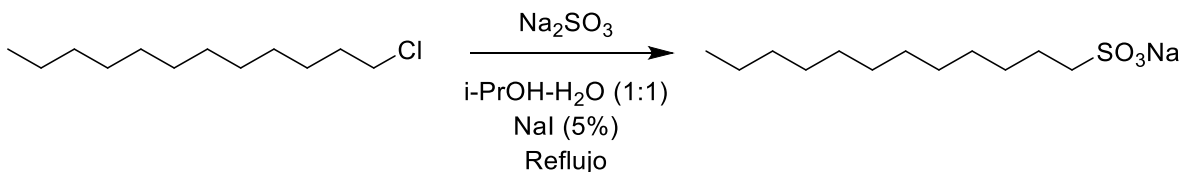
### 7.8.1. A partir de 4-metilbencensulfonato de dodecilo



**Ecuación 26.** Síntesis de dodecil-1-sulfonato de sodio a partir de *p*-tosilato de 1-dodecilo.

En un matraz bola de 100 mL provisto de agitación magnética se pesaron 1.35 g de 4-metilbencensulfonato de dodecilo y se disolvieron en 24.8 mL de *i*-PrOH. Por otro lado se pesaron 762.8 mg (6.11 mmol) de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y 67.5 mg (0.45 mmol) de NaI y se disolvieron en 10 mL de agua, la solución se agregó al matraz y se agregaron 14.8 mL de agua. La mezcla se colocó a 90°C con agitación magnética. La reacción se monitoreo por CCF (Hept-DCM, 7:3 v/v). Duró 5 horas. Se separó el *i*-PrOH por destilación simple hasta llegar a una mezcla que destila a 85 °C. Se enfrió, se filtró el sólido formado y se lavó con 2mL de agua fría. Se seca hasta peso constante a 55°C obteniendo 710 mg (65.86 %) de un polvo blanco.

### 7.8.2. A partir de 1-clorododecano

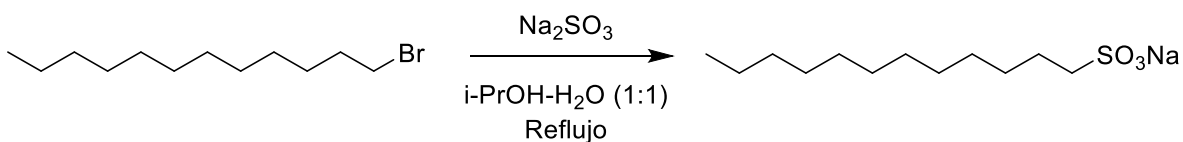


**Ecuación 27.** Síntesis de laurilsulfonato de sodio a partir de 1-clorododecano.

En un matraz bola de 500 mL provisto de agitación magnética, se colocaron 15 g de 1-clorododecano, 14.1 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 280 mL de solución de  $\text{H}_2\text{O}$ -*i*-PrOH (1:1) y 0.549 de NaI. Se colocó a reflujo por 72 horas, monitoreando la reacción por CCF (Heptano) y revelando con  $\text{I}_2$ . Se adicionaron 60 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ : *i*-PrOH (1:1) y 1.42 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , dado que la reacción no terminaba. Se dejó en agitación 2 horas más. Se evaporó el *i*-PrOH por destilación simple. Se enfrió y se filtró a vacío. No sirvió.

A ésta mezcla se le agregó i-PrOH hasta disolver y se concentró a sequedad a temperatura ambiente con alto vacío. Se realiza un lavado con heptano para eliminar impurezas de materia prima de otras reacciones. Se recrystalizó en 3 partes de agua, se centrifugo a 10 °C, con una velocidad de 5000 rpm, se eliminó el sobrenadante, se secó a 60°C a alto vacío y en un desecador con gel desecante obteniendo un polvo blanco puro. No se determinó rendimiento.

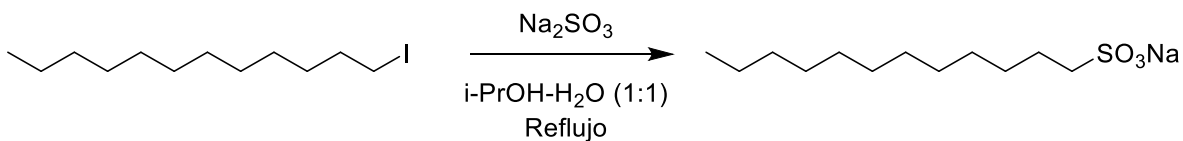
### 7.8.3. A partir de 1-bromododecano



**Ecuación 28.** Síntesis de laurilsulfonato de sodio a partir de 1-bromododecano.

En un matraz bola de 50 mL provisto de agitación magnética, se pesaron 1.14 g de 1-bromododecano, se disolvieron en 11 mL de i-PrOH, se agregaron 13.08 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  disueltos en 11 mL de agua y se colocó a reflujo. La reacción se monitoreó por CCF (heptano) revelando bajo luz UV y duró 5 horas. Se destila el i-PrOH por destilación simple, se deja enfriar, cristaliza.

### 7.8.4. A partir de 1-iodododecano



**Ecuación 29.** Síntesis de laurilsulfonato de sodio a partir de 1-iodododecano.

En un matraz bola de 50 mL provisto de agitación magnética, se pesaron 740.58 mg (2.5 mmol) de 1-iodododecano y se disolvieron en 15.6 mL de i-PrOH, se agregaron 42.56 mg (0.28 mmol) de NaI y 481 mg de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  disueltos en 5 mL de agua y se colocó a reflujo. La reacción duró 24 horas; se monitoreó por CCF (Heptano) usando luz UV y  $\text{I}_2$  como revelador. Se destiló el i-PrOH por destilación simple, se dejó enfriar, cristalizó, se filtró a vacío y se lavó con 2 mL de agua fría. Se secó a peso constante obteniendo 478.9 mg (70.28 %) de un polvo blanco.

## 8. Resultados y análisis de resultados

En el presente trabajo:

- Se sintetizó laurilsulfonato de sodio a partir de 1-dodecanol
- Se caracterizó por técnicas espectroscópicas de IR y RMN  $^1\text{H}$
- Se evaluó su capacidad inhibitoria de corrosión
- Se ha desarrollado una metodología modelo para la obtención de 1-dodecilsulfonato de sodio.

El dodecansulfonato o laurilsulfonato de sodio es un compuesto de fórmula molecular  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ , peso molecular de 272.38 g/mol y no de CAS 2386-53-0. Su aspecto se encuentra reportado como un sólido blanco, con punto de fusión mayor a 300°C. Se logró sintetizar este compuesto a partir de 1-dodecanol, obteniendo un sólido de color blanco que se descompuso al tratar de determinar el punto de fusión, en un rango de temperatura entre 230 y 240°C. Este compuesto se ha caracterizado por técnicas espectroscópicas de IR y RMN- $^1\text{H}$  y se evaluó su capacidad como inhibidor de corrosión.

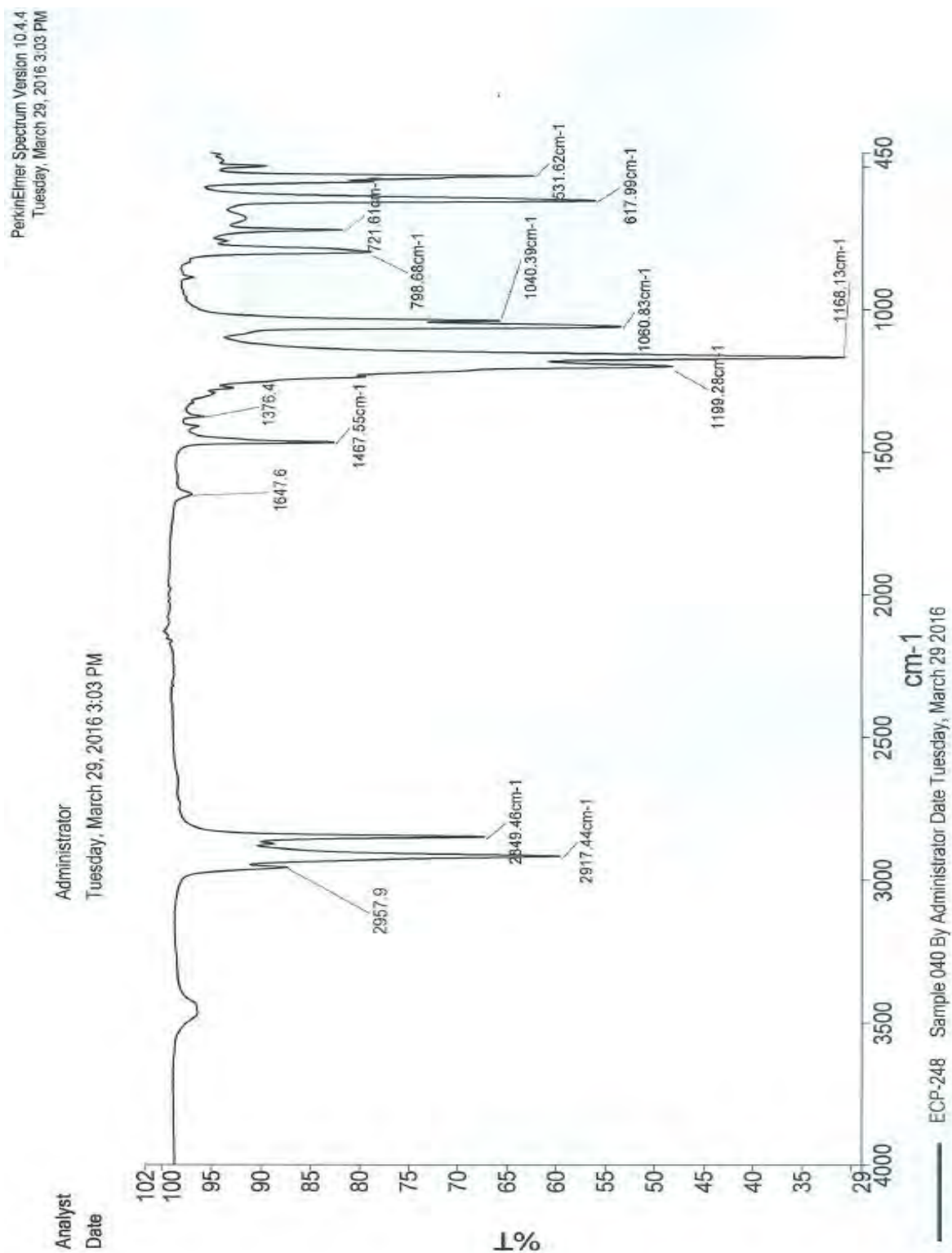
### 8.1. Caracterización de los compuestos

#### 8.1.1. Espectro de Infrarrojo (IR)

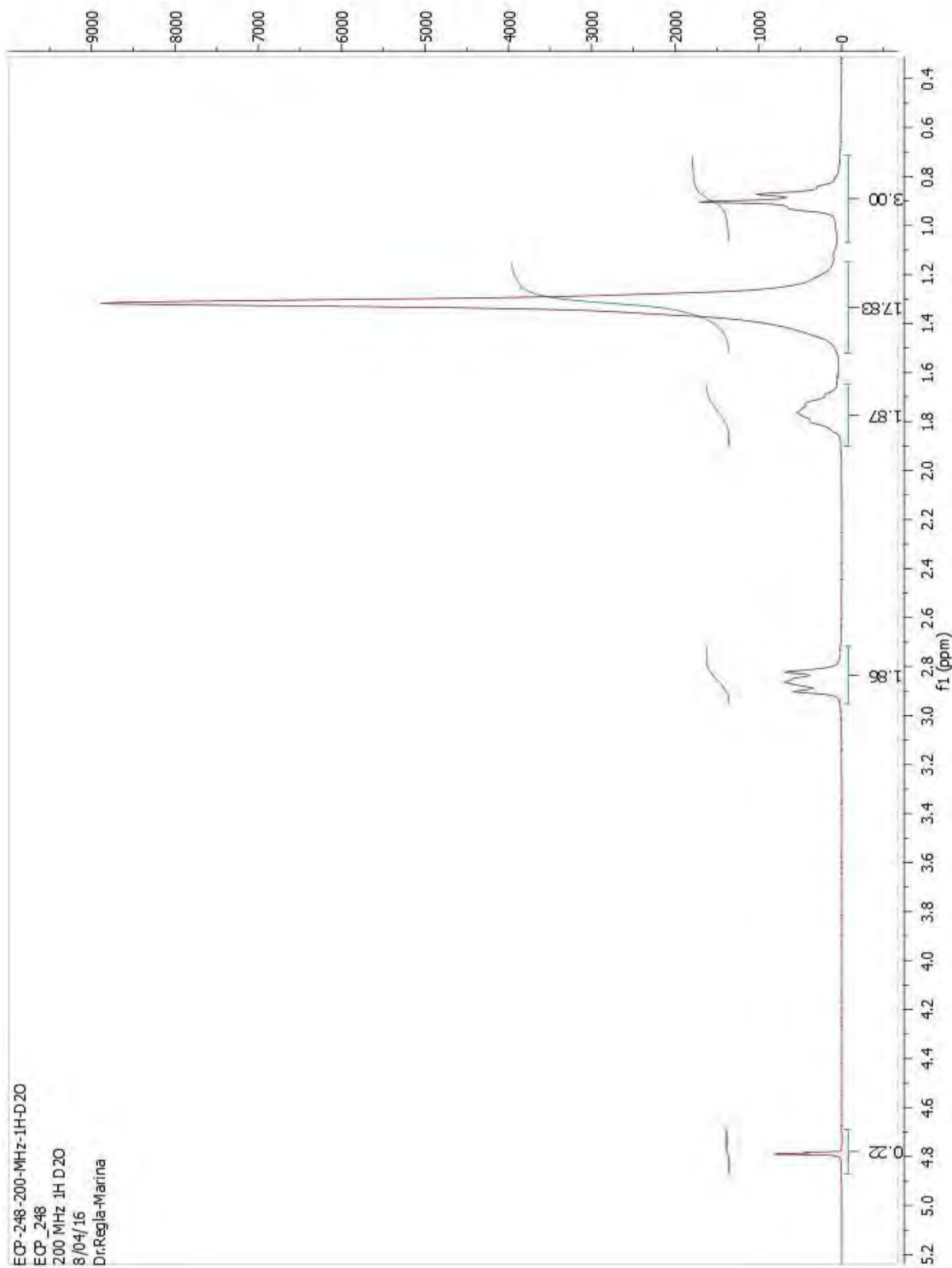
En el Espectro 1 se muestra el IR del laurilsulfonato de sodio que se obtuvo a partir de 1-dodecanol. Se observa un grupo de señales que abarca desde 2957.9 a 2849  $\text{cm}^{-1}$  la cual puede corresponder al segmento de la cadena alquílica, debido a que las señales de los enlaces C-H suelen aparecer en un rango de señales que oscilan entre 3050 -2700  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>48</sup>

Aparece otro grupo de señales en 1467.55  $\text{cm}^{-1}$  que se deben a la presencia de grupos metilo (-C H<sub>3</sub>) o metileno (-CH<sub>2</sub>-). El pico que aparece en 1376.4  $\text{cm}^{-1}$  también se debe a la vibración de los grupos metilo.

Los picos que abarcan desde 1199.28 a 1040.39  $\text{cm}^{-1}$  se deben a la vibración ejercida por el grupo sulfonato. Se observan dos picos dobleteados entre 1119.25 a 1040.39  $\text{cm}^{-1}$ . Teóricamente el grupo sulfonil aparece entre 1400-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Pero específicamente las sales de sulfonatos aparecen en rangos entre 1250-1140  $\text{cm}^{-1}$  ó 1070-1030  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>49</sup>



**Espectro 1.** Espectro de Infrarrojo de dodecansulfonato de sodio.



**Espectro 2.** Espectro de RMN-1H de dodecansulfonato de sodio.



El grupo de señales que aparece desde 798.68 y 721.61  $\text{cm}^{-1}$  pueden corresponder a la vibración ejercida por el enlace (S-O) del grupo sulfonato los cuales suelen aparecer en un rango entre 900 - 700  $\text{cm}^{-1}$  o también podría deberse a la vibración ejercida de los grupos metileno de las cadenas alquílicas, las cuales suelen salir a veces en forma de dobletes en un rango entre 770-720  $\text{cm}^{-1}$  para cuando la cadena alquílica es mayor de 4 carbonos.

La señal de 617.99  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace azufre-carbono (C-S) la cual suele aparecer entre 710-570  $\text{cm}^{-1}$ .

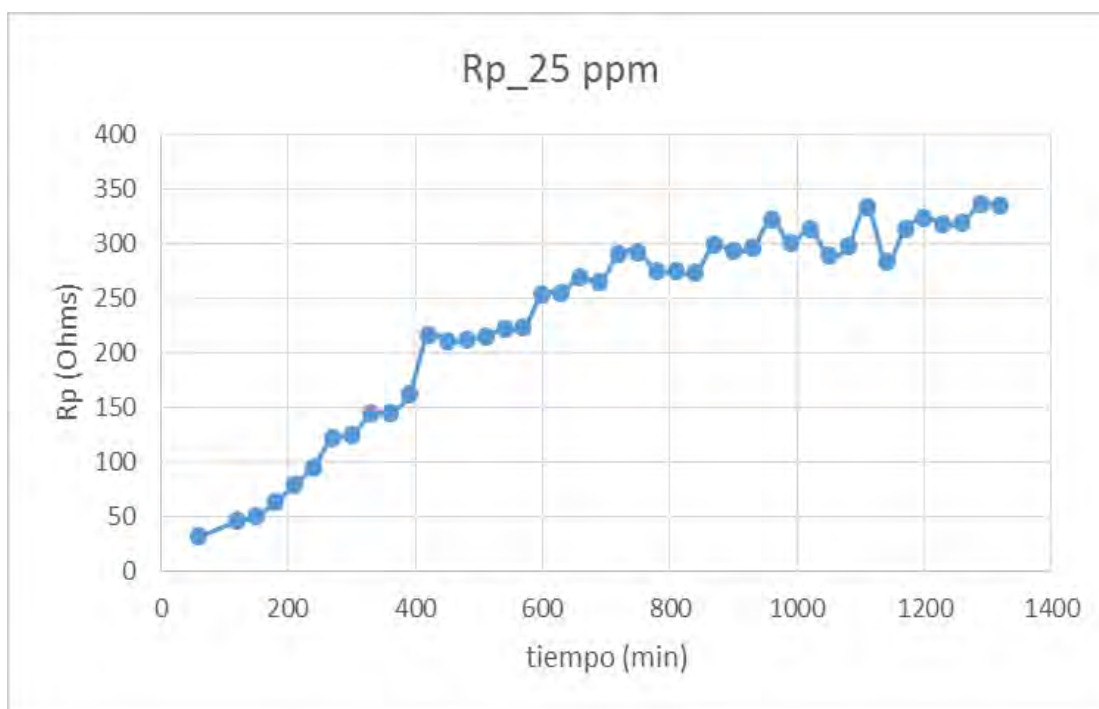
### 8.1.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN- $^1\text{H}$ )

Los resultados de la RMN  $^1\text{H}$  se muestran en el Espectro 2. Las señales correspondientes son las siguientes; RMN H (300 MHz):  $\delta$  0.90 (t, 3H), 1.32 (s, 18 H), 1.76 (m, 2H), 2.82-2.90 (t, 2H).

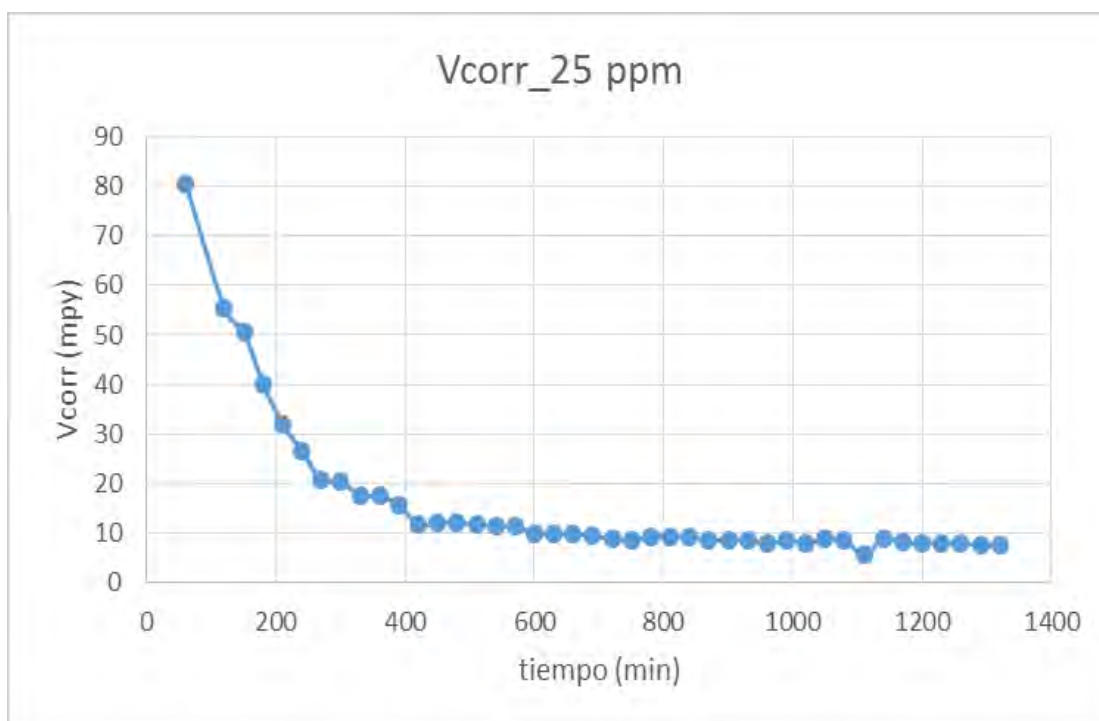
La señal que aparece en 4.8 ppm corresponde al agua por intercambio. En la señal que aparece en 1.32 ppm, se observa una señal ancha que corresponde a la cadena de metilenos que integran a la parte alquílica. En 2.90-2.82 ppm un triplete que corresponde el grupo de metilenos que integra para 2 hidrógenos y corresponde al carbono  $\alpha$  al grupo sulfonato. El carbono  $\beta$  al grupo sulfonato corresponde al grupo de señales que aparece en forma de quintuplete en 1.8 ppm no muy bien definido, aparece en forma de quintuplete dado que el carbono tiene 2 metilenos vecinos.

## 8.2. Estudio de la eficiencia del inhibidor de corrosión

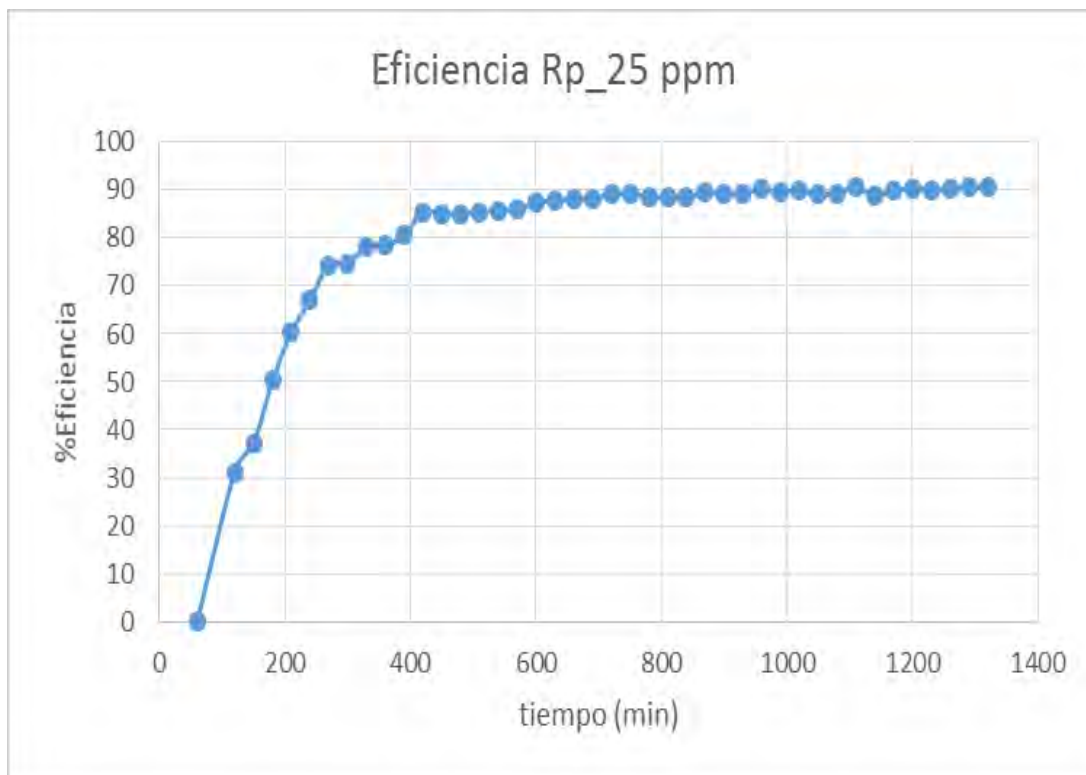
En la Gráfica 4 se muestra el comportamiento de la resistencia de polarización a través del tiempo, cuando se evaluó laurilsulfonato de sodio, y se muestra que conforme pasa el tiempo la resistencia aumenta, lo cual indica que disminuye el flujo de corriente y la velocidad de corrosión como se muestra en la Gráfica 5. En ésta, se observa que laurilsulfonato de sodio reduce aproximadamente 8 veces la velocidad de corrosión. La Gráfica 6 muestra la eficiencia de inhibición del compuesto donde la mayor eficiencia presentada fue del 90 %. ECP-248 es el número de lote del compuesto.



Gráfica 4. Resistencia a la polarización del inhibidor ECP-248.



Gráfica 5. Velocidad de corrosión del inhibidor ECP-248.



Gráfica 6. Eficiencia del inhibidor ECP-248.

La Gráfica 5 y la Gráfica 6 comienzan a presentar un comportamiento casi constante cerca de los 400 minutos de corrida, alcanzando un mínimo en la velocidad de corrosión y un máximo en la eficiencia del inhibidor de corrosión. Esto significa que cerca de 400 min es el tiempo requerido para la absorción del inhibidor de corrosión en la superficie metálica.

### 8.3. Revisión de la metodología empleada

La síntesis de laurilsulfonato de sodio a partir de 1-dodecanol nos sirvió como modelo para desarrollar una metodología para la obtención de alquilsulfonatos de sodio a partir de la mezcla de alcoholes grasos, obtenida por la reducción del aceite de coco. Se eligió al laurilsulfonato de sodio debido a que, cuando se obtenga la mezcla de alquilsulfonatos derivada de alcoholes grasos, éste compuesto será el que se encontrará en mayor proporción según la Tabla 4.

La evaluación de este compuesto como inhibidor de corrosión mostró una alta eficiencia, lo que permite pronosticar una actividad anticorrosiva similar de la mezcla de alquilsulfonatos de sodio.

Por ello es importante analizar la metodología empleada en cuanto a los resultados que se obtienen (rendimiento y pureza de los productos obtenidos), tiempos y condiciones de reacción, la dificultad o sencillez de los procesos, el uso de reactivos peligrosos y/o dañinos para el medio ambiente y el gasto racional de los mismos, para poder mejorar la metodología empleada y poder transferirla a la mezcla de alcoholes grasos a nivel piloto para su escalamiento industrial.

### 8.3.1. Reducción de aceite de coco

Se ha logrado la reducción directa del aceite de coco a mezcla de alcoholes grasos con un sistema  $\text{NaBH}_4\text{-MeOH}$  en THF obteniendo rendimientos del 67 %. Este método es muy interesante ya que no hay necesidad de realizar una reacción de transesterificación y no es requerido el uso de reductores fuertes como  $\text{LiAlH}_4$  o sodio metálico, que no son convenientes en procesos de escalamiento industrial, y no es necesario el uso de disolventes anhidros.

### 8.3.2. *p*-Tosilación de 1-dodecanol

En el trabajo se realizó la síntesis del *p*-toluensulfonato de dodecilo por tosilación de 1-dodecanol con *p*-TsCl en presencia de TEA como base y tolueno como disolvente.<sup>50,51</sup> En el trabajo se eligió el uso de TEA por su bajo costo económico y su alta miscibilidad con el tolueno.

El rendimiento obtenido fue del 82 % el cual fue aceptable si se compara con otras referencias que se muestran en la Tabla 5, donde se muestran los rendimientos obtenidos en reportes de tosilación de alcoholes grasos. En los sistemas usados por Marvel<sup>51</sup> y Timko,<sup>52</sup> donde se utiliza piridina como base y disolvente, se obtuvieron rendimientos que oscilan entre 72 y 88 %.

El aislamiento del tosionato del alcohol graso es simple porque solo es necesario filtrar y concentrar a sequedad, aunque por CCF se observó que no reaccionó toda la materia prima. Se cree que el alcohol no reacciona completamente debido a la formación de micelas invertidas similares a las que se muestran en la Figura 6. Debido a que la reacción se realiza en tolueno, el alcohol se encuentra en un ambiente muy apolar, esto genera que se formen micelas inversas, donde los grupos hidroxilos, se encuentran hacia el centro, aislados del medio de reacción. En la Tabla 5, también, se observa una ligera tendencia que a medida que crece el tamaño de la cadena disminuye el rendimiento.

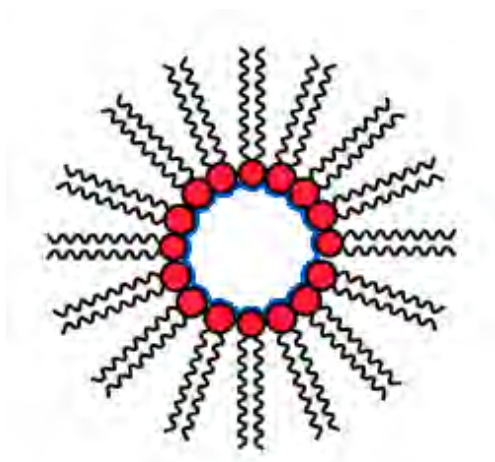
Aunque se obtuvieron rendimientos aceptables, la tosilación en presencia de base puede presentar varios inconvenientes en un escalamiento industrial debido a un alto gasto de reactivos (generado

por el uso de la base), el cual, generaría una gran cantidad de residuos, aparte de que el uso del tolueno no es muy amigable con el medio ambiente. También se pueden formar productos secundarios durante la reacción.

**Tabla 5.** Rendimientos obtenidos en diversas reacciones de tosilación con distintos alcoholes de cadena lineal.

Sustituyente R (R-OTs)	Rendimiento obtenido (%)					
	Marvel <sup>a</sup>	Timko <sup>b</sup>	Pianaro <sup>c</sup>	Fazaeli <sup>d</sup>	Das <sup>e</sup>	Oliveira <sup>f</sup>
Octilo		76				100
Decilo		85	68	80	82	
Dodecil	88	72	62			
Tetradecil		81	59	80		
Hexadecil				75	82	90
Octadecil				83	79	82

Condiciones de reacción: a) *p*-TsCl-Pyr, 30°C, 3 h; b) *p*-TsCl-Pyr, 20°C, 3 h; c) *p*-TsCl, DCM, 25°C, 12 h; d) *p*-TsCl, cat. 3 % mol, sin disolvente; e) *p*-TsOH, cat. 10 % mol, DCM, reflujo, 7 h; f) Ts<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, mw, 110°C, 7-30 min. Catalizadores: d) AIPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ó AIPMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>; e) ZrCl<sub>4</sub>.



**Figura 6.** Representación de la estructura de una micela invertida en donde las esferas representan a los grupos polares hidroxilo.

Los tosilatos por lo regular se preparan de dos formas distintas: una de ellas consiste en el uso de *p*-TsCl en presencia de una base, tal como se ha reportado en el presente trabajo. El otro método de tosilación utiliza catálisis ácida y ácido *p*-toluensulfónico (APTS), en lugar de *p*-TsCl. La ventaja de usar APTS es que disminuye el gasto de reactivos, al no utilizar un equivalente de base, y se genera agua como único subproducto, sin embargo, se necesita catálisis de sales de metales o catalizadores sólidos, los cuales no son factibles para propósitos de escalamiento.<sup>53</sup> Pianaro y col.<sup>54</sup> utilizaron un sistema de reacción en DCM sin catálisis, en el cual, se obtuvieron rendimientos menores al 80 % y

tiempos de reacción más largos que aquellos donde estaba presente una base, lo que sugiere que es necesaria el uso de catálisis para éste proceso.

Fazaeli y col.<sup>55</sup> reportaron catálisis con heteropoliácidos tipo Keggin (3% mol), sin disolvente, con selectividad sobre alcoholes secundarios. Das y col.<sup>56</sup> utilizaron 1.2 equivalentes de APTS y  $ZrCl_4$  como catalizador (10 % molar) en DCM. Éste último método es más económico, simple y de menor impacto ambiental que el uso de *p*-TsCl o *p*-Ts<sub>2</sub>O, dado que no genera productos secundarios y es selectivo sobre alcoholes primarios.

Oliveiro y col.<sup>53</sup> utilizaron asistencia de microondas en medios acuosos, usando sólo 0.5 equivalentes de Ts<sub>2</sub>O. La ventaja de éste método es que no se necesita catálisis, el único residuo que se genera es una solución acuosa biodegradable de APTS, y se puede ser optimizar en términos de factor de impacto ambiental y economía atómica, reduciendo el consumo de reactivos y el gasto de producción.

Por lo tanto es posible la tosilación de alcoholes grasos en medios acuosos y disminuyendo la cantidad de residuos, intentando la tosilación con APTS ya sea con catálisis ácida o asistencia por microondas, aunque el uso de éstas últimas queda limitado en escalamientos industriales.

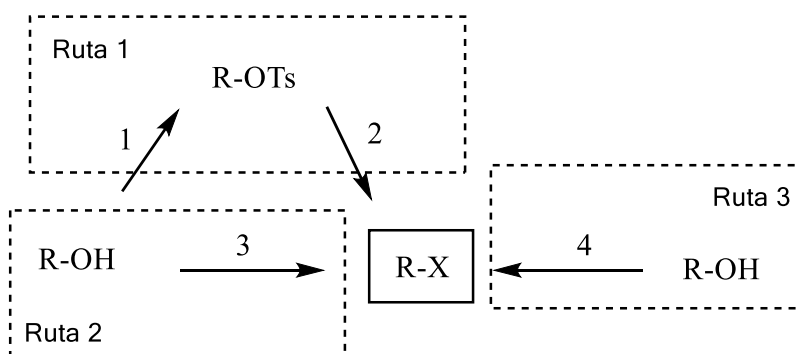
### 8.3.3. Halogenación del 1-dodecanol

Durante el desarrollo del presente trabajo fue requerido la obtención de halogenuros de alquilo, (de dodecilo específicamente), por lo que se realizó una búsqueda bibliográfica de los métodos de obtención de halogenuros de alquilo a partir de alcoholes grasos.

Es muy común la halogenación utilizando métodos que involucran el uso de  $SOCl_2$ ,  $POCl_3$ ,  $PCl_3$  o sistemas combinados de  $PPh_3$  con  $CCl_4$ ,  $Cl_3CCOCl_3$ ,  $Cl_3CN$  o  $Cl_3CCONH_2$ <sup>1</sup>. Este tipo de métodos suelen ser agresivos para el medio ambiente y no son convenientes de utilizar en procesos industriales, debido a la alta generación de residuos y altas condiciones de seguridad requeridas.

Existen otras formas de sintetizar halogenuros a partir de alcoholes grasos. Una forma más simple, económica y segura consiste en el desplazamiento de grupos -OTs o -OMs con diversos halogenuros del tipo LiX, NaX o  $MgX_2$ , donde X = Cl, Br o I, en disolventes como acetona, DMF o DMSO. Estas reacciones no son costosas y son simples de realizar.<sup>57,59,58</sup>

Por ello adaptamos la metodología de Sutton<sup>58</sup> para la síntesis de 1-iodododecano a partir del 4-metilbencensulfonato de dodecilo, obteniendo 1.37 g (78.2 %) de un líquido café. Esto nos sirvió para tener una referencia del compuesto, utilizada en CCF, que se trató de sintetizarse después desde 1-Dodecanol. Esta ruta de síntesis corresponde a la ruta 1. En el Esquema 8 se muestran las 3 rutas empleadas en la obtención del halogenuro de dodecilo.



**Esquema 8.** Rutas de síntesis realizadas para la obtención de halogenuros de alquilo a partir de 1-dodecanol, donde R es una cadena alquílica lineal de 12 carbonos. 1) p-TsCl - Et<sub>3</sub>N / tolueno; 2) NaI, acetona, reflujo; 3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MX, Δ donde MX = HBr o NaI; 4) HCl concentrado, c.t.f. (2.5 % mol) / tolueno-H<sub>2</sub>O, Δ.

Cahiez y col.<sup>59</sup> reportaron el uso de sales de litio en THF, para el desplazamiento del grupo -OSO<sub>2</sub>Ph, obteniendo los rendimientos reportados en la Tabla 6. Los rendimientos obtenidos en la adaptación de la metodología de Sutton son bajos en comparación con los reportados por Cahiez y col.

**Tabla 6.** Resultados obtenidos por Cahiez y col en el desplazamiento de grupos -OMs y -OTs por LiX.

Sulfonato empleado	LiX / condiciones de reacción	Rendimiento (%)
Metansulfonato de dodecilo	LiCl/ reflujo, 24 h	94
	LiBr/ reflujo, 0.5 h	95
	LiI / t.a., 12 h	99
Bencensulfonato de dodecilo	LiBr / reflujo, 0.5 h	98
	LiCl / reflujo, 5 h	96

También se logró sintetizar 1-iodododecano y 1-clorododecano a partir de 1-dodecanol, en un solo paso de síntesis por el método de Marvel<sup>60</sup> (ruta 2), mezclando 1-dodecanol con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en presencia de NaI o HBr, sin disolvente, obteniendo rendimientos de 69 % para el 1-iodododecano y 55.9 % para el 1-bromododecano.

El 1-iodododecano que se preparó por la ruta 2, se comparó por CCF contra el producto realizado por la metodología de Sutton; se observaron dos manchas con similares  $R_f$  y que presentan la misma absorción característica del compuesto cuando se revela bajo UV y  $I_2$ . El 1-bromododecano y el 1-clorododecano presentaron un comportamiento similar en CCF en cuanto al  $R_f$ . La absorción de UV disminuye ligeramente en comparación con el derivado de iodo, pero la absorción de  $I_2$  es casi similar. En la Tabla 7 se muestra una comparación entre los dos métodos realizados para llegar al 1-iodododecano a partir de 1-dodecanol.

**Tabla 7.** Comparación de métodos para la obtención de 1-iodododecano a partir de 1-dodecanol.

Método	Método de Sutton	Método de Sutton	Método propuesto
Pasos de síntesis	1 <sup>er</sup> paso de síntesis	2 <sup>do</sup> paso de síntesis	Un solo paso de síntesis
Reactivos	TsCl y Et <sub>3</sub> N	NaI	NaI y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Disolvente	Tolueno	Acetona-Agua <sup>a</sup> , MTBE o heptano	Heptano y H <sub>2</sub> O
Temperatura	40°C	A reflujo de acetona	150°C
Rendimiento	82.35 %	78.2 %	69.08%
Tiempo	48-72 horas	12 horas	72 horas

a) La acetona no se puede reutilizar debido a que se mezcla con agua.

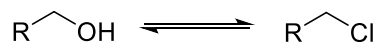
El 1-iodododecano es un líquido que destila entre 150 - 154°C a 3.5 Torr y el 1-bromododecano es un líquido que destila entre 137-187 °C a 3.6 mmHg. Evidentemente se espera que el punto de ebullición del 1-bromododecano sea menor que del derivado de iodo, debido a que el peso molecular del primero es menor que el del segundo.

Para la halogenación de alcoholes, la reacción del HCl con el alcohol primario es la más deseada debido a la economía atómica inherentemente alta.<sup>51</sup> Para el caso de alcoholes grasos, el problema principal radica en la baja solubilidad de estos compuestos en medios acuosos; por ello, se ha optado por el uso de catalizadores de transferencia de fase como sales cuaternarias de amonio o fosfonio y acelerar este tipo de reacciones en medios acuosos.

La síntesis de 1-clorododecano a partir de 1-dodecanol, se realizó por tratamiento del alcohol con HCl concentrado en presencia de un catalizador de transferencia de fases que fue bromuro de *N*-cetil-*N,N*-dimetil-*N*-etilamonio (ruta 3), obteniendo rendimientos bajos (53.3 %).



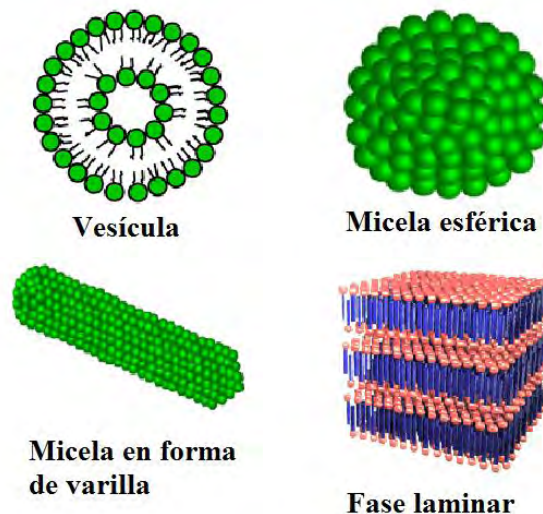
Después de varios días de reacción, se observó por CCF una gran cantidad de materia prima sin reaccionar, por lo que se decidió cambiar toda la fase acuosa, y comenzar nuevamente el calentamiento y la agitación; a pesar de ello, la reacción siguió sin avance. Se cree que esto se debe a un equilibrio termodinámico que se establece entre los reactivos y los productos, como se muestra en la Ecuación 30. La presencia de las fases orgánica y acuosa, más un catalizador de transferencia de fases, a altas temperaturas, puede favorecer la formación de diversos agregados como micelas, micelas inversas y otras que se muestran en la Figura 7. La formación de estos agregados puede ser un gran promotor en el establecimiento del equilibrio termodinámico entre reactivos y productos, lo que condujo a bajos rendimientos.



**Ecuación 30.** Equilibrio termodinámico establecido en la cloración de 1-dodecanol.

También se observó que la mezcla de reacción presentaba una tendencia por aumentar su viscosidad a medida que aumentaba la temperatura. La formación de agregados como micelas y de fases laminares, promovida por el calentamiento del sistema, es la posible explicación de este comportamiento.

Otro problema en usar este método es que requiere una gran cantidad de HCl concentrado, que no lo hace factible para escalamiento industrial debido a la toxicidad y alto impacto ambiental del reactivo.



**Figura 7.** Representación esquemática de diversos agregados formados por moléculas anfipáticas.

A continuación se muestra una tabla comparando los métodos de halogenación de 1-dodecanol realizados.

**Tabla 8.** Comparación de los diferentes métodos para la halogenación de 1-dodecanol.

Variable	Cloración	Bromación	Iodación
Reactivos <sup>a</sup>	14.19 mL de HCl al 30% y 53 mg de catalizador	1.75 g HBr al 45% y 0.3 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	0.8 g de NaI y 0.3 mL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Temperatura	Reflujo	Reflujo	150 °C
Rendimiento	53 %	57.34 %	69.8 %
Tiempo	6 días	7 horas	4 días

a) reportado por 1 g de 1-dodecanol.

Hasta este momento los mejores rendimientos se obtuvieron con la iodación del 1-dodecanol, pero la pureza del producto obtenido, más el alto precio e inestabilidad del yoduro, no lo hacen un método conveniente de utilizar para un escalamiento industrial. Los cloruros de alquilo son menos reactivos que los yoduros o los bromuros,<sup>62</sup> pero estos últimos, se forman con mayor velocidad según lo reportado en la Tabla 8 y en reportes de Cahiez,<sup>59</sup> en donde, se reporta que la menor velocidad de formación la presenta el cloruro y el yoduro es el intermedio entre ambos.

Aunque los rendimientos no sean mayores al 80 %, el hecho de obtener métodos de síntesis con rendimientos superiores al 50% deja abierta la posibilidad de optimizar los métodos cuidando

condiciones de reacción como temperatura, concentración de ácido requerida, entre otras. Deben de considerarse los resultados que se obtienen (rendimiento y pureza de los productos obtenidos), tiempos y condiciones de reacción, la dificultad o sencillez de los procesos, el uso de reactivos peligrosos y/o dañinos para el medio ambiente y el gasto racional de los mismos, para poder mejorar la metodología empleada y poder transferirla a la mezcla de alcoholes grasos.

Reid y col.<sup>61</sup> reportaron la clorodeshidroxilación de alcoholes asistida por microondas utilizando diferentes catalizadores de transferencia de fase como sales cuaternarias de amonio o fosfonio en medios acuosos, los mejores rendimientos se obtuvieron con  $C_{16}H_{33}PBu_3Br$  a 170 °C y se observan en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Rendimientos obtenidos Reid y col. en la halodeshidroxilación de algunos alcoholes grasos asistida por microondas.

Sustrato	Rendimiento (%) a 130 °C	Rendimiento (%) a 170 °C
1-octanol	72	91
1-decanol	86	
1-dodecanol	86	89

El método resultó ser simple y eficiente y con alta economía atómica. La reacción se lleva a cabo en tiempos cortos usando HCl acuoso bajo activación de microondas.

Leadbeater<sup>63</sup> propusieron la irradiación con microondas para la síntesis de halogenuros de heptilo y decilo, a partir de los alcoholes correspondientes, en la presencia de halogenuros de 1-metil-3-alkilimidazolío. Nguyen y col.<sup>2</sup> realizó hizo una modificación para alcoholes grasos utilizando halogenuros de 1-octil-3-metilimidazolío (OMIM/X) el cual tiene un mayor carácter lipofílico, actuando como reactivo y disolvente, en presencia de APTS. Se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 10.

Cahiez y col.<sup>64</sup> reportaron la formación de halogenuros por desplazamiento del tosilato utilizando al  $Bu_4NCl$  (TBACl) como fuente de halógeno en THF o acetona. Dado que la velocidad de la sustitución nucleofílica de un ion cloruro en disolventes apróticos, como acetona o THF, depende del grado de disociación, entonces el TBACl es más eficiente que el LiCl en el desplazamiento del tosilato, aparte de que TBACl es un compuesto más simple de usar y menos higroscópico. Se han utilizado otras sales de cuaternarias de amonio como  $BnEt_3NCl$  o  $BnBu_3NCl$  para el mismo propósito. Las reacciones

se pueden llevar a cabo a temperatura en 72 horas y no se requiere el uso de disolventes anhidros. Se obtiene 96 % de rendimiento en la cloración de 1-dodecanol, en un proceso one-pot en piridina partiendo del alcohol graso y teniendo al tosilato como intermediario.

**Tabla 10.** Conversión de R-OH grasos a R-X por calentamiento en microondas con OMIM/X.

Entrada	X	R(OH)	T/°C	Tiempo/min	% de conversión.
1	Br	C8	90	60	100
2	I	C8	90	60	92
3	Br	C12	120	30	99 (90) <sup>a</sup>
4	I	C12	110	60	97 (78) <sup>a</sup>
5	Br	C14	105	60	100
6	Br	C14	120	30	97
7	I	C14	100	75	88
8	Br	C18	100	60	98
9	Br	C18	100	75	98
10	I	C18	100	60	99

a) Rendimiento obtenido cuando se aisló el producto.

Por lo tanto es posible mejorar los métodos de halogenación empleados. Se puede utilizar otros catalizadores de transferencia de fase en la halogenación del 1-dodecanol, como sales cuaternarias de fosfonio, ya que Reid y col. demostró que estos catalizadores tienen mejor actividad que de las sales cuaternarias de amonio en este tipo de reacciones. También se puede, contemplar el uso de líquidos iónicos como OMIM/X, ya que han dado buenos resultados en la halogenación de alcoholes grasos, pero que lamentablemente el uso de las microondas es limitado durante un escalamiento.

Otra opción interesante es retomar la ruta 1, pero utilizando sales cuaternarias de amonio como fuentes de halógenos. En escalamiento industrial esta fuente de halógeno puede representar gastos menores que el uso de sales puras, se pueden reutilizar los reactivos, disminuyendo la generación de desechos.

### 8.3.4. Reacción de Strecker

#### 8.3.4.1. A partir de *p*-toluensulfonato de dodecilo

La reacción tipo Strecker para formar el laurilsulfonato de sodio a partir del *p*-toluensulfonato de dodecilo no es un método conveniente de síntesis, debido a que, aunque se obtiene laurilsulfonato de sodio contaminado con *p*-toluensulfonato de sodio. Ambos compuestos son sales de sulfonato

que comparten el mismo grupo funcional y presentan solubilidades similares; esto hace que sean compuestos difíciles de separar por cristalización o por extracción. Es por ello que es necesaria la síntesis del compuesto halogenado para posteriormente tratarlo con  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , de este modo se obtiene laurilsulfonato de sodio y  $\text{NaX}$ , una sal inorgánica soluble en agua por lo que es más sencilla la purificación de laurilsulfonato de sodio.

#### 8.3.4.2. A partir de halogenuros de alquilo

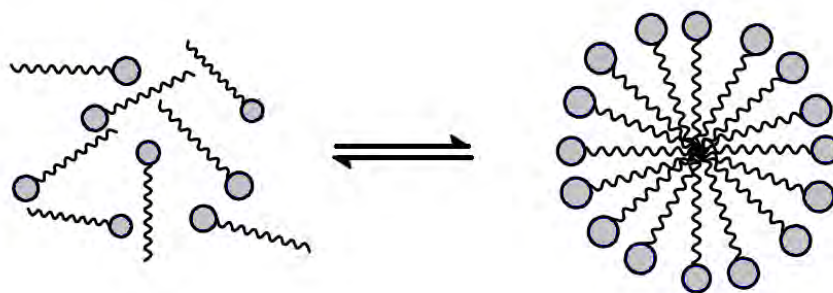
Después se realizó la síntesis de 1-dodecansulfonato de sodio a partir de cada uno de los precursores halogenados. Se observó por CCF que toda la materia prima se consume completamente.

Se pudo notar que la mínima cantidad necesaria, para que se lleve a cabo la reacción con el 1-clorododecano, son 10 partes de mezcla *i*-PrOH- $\text{H}_2\text{O}$  (1:1).

Se logró obtener un laurilsulfonato de sodio puro a partir del 1-clorododecano pero con rendimientos muy bajos.

El 1-dodecilsulfonato de sodio se purificó de las trazas de materia prima por medio de un lavado con heptano, aunque se puede realizar también con MTBE o AcOEt. Este producto a pesar de verse casi puro en placa, tenía una ligera coloración amarilla por lo que se recrystalizó en 3 partes de agua en un tubo falcón; se centrifugó a 5000 rpm por 30 minutos a  $10^\circ\text{C}$ , se eliminó el sobrenadante, y se realizó un lavado con agua destilada repitiendo el procedimiento una vez más. Posteriormente se secó a  $60^\circ$  con alto vacío.

El problema principal en la purificación de laurilsulfonato de sodio es que es un compuesto difícil de filtrar cuando se encuentra en mezcla con agua, ya que se forma una especie de espuma que hace lento e inútil al proceso de filtración. Por ello se optó por centrifugar en vez de filtrar. Esta espuma se forma por la formación de micelas en medios acuosos, debido al carácter anfipático de la molécula de laurilsulfonato de sodio. Este tipo de moléculas, en disolvente polares como el agua Los monómeros establecen un equilibrio dinámico con las micelas; si se disminuye la presión y se aumenta la temperatura se favorece la formación de la micela.



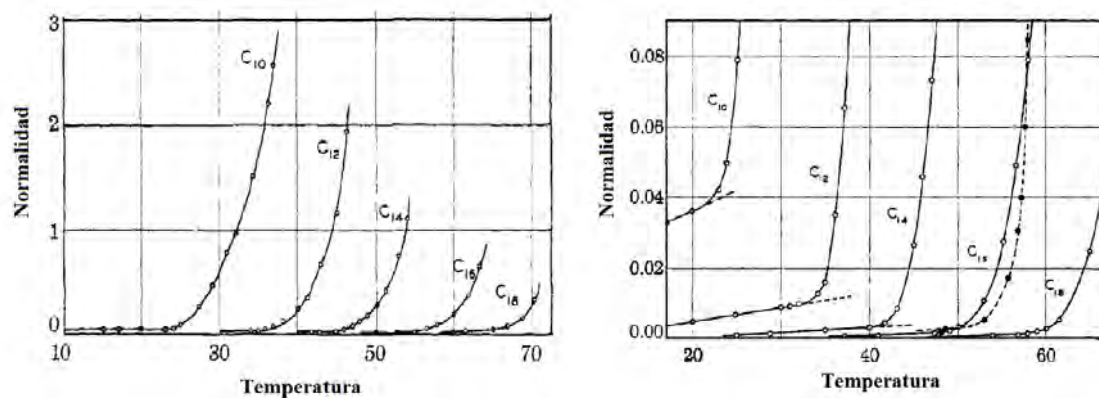
**Figura 8.** Representación esquemática del equilibrio termodinámico monómero-micela.<sup>37</sup>

La formación de micelas también explica el comportamiento de la solubilidad, como función de la temperatura, del laurilsulfonato de sodio. Se aprovechó esta propiedad para la recrystalización del laurilsulfonato de sodio y la obtención de un producto puro. En la Figura 9 se muestra el comportamiento de la solubilidad del laurilsulfonato de sodio. En estas gráficas se observa que la solubilidad crece como una función lineal de la temperatura hasta que se alcanza una concentración crítica, a partir de aquí, las especies iónicas en solución se someten a algún tipo de agregado molecular y la solubilidad incrementa enormemente. En la Tabla 11 se muestran las concentraciones críticas y sus temperaturas para sales de alquilsulfonato de diferente tamaño.

**Tabla 11.** Concentración crítica para solubilidades de diferente sales de alquilsulfonatos de sodio.

Sal de alquilsulfonato	Concentración crítica (N)	Temperatura en °C
C10	0.040	22.5
C12	0.0098	31.5
C14	0.0027	39.5
C16	0.00105	47.5
C18	0.00075	57.0

Por debajo, la solubilidad de la sal es dependiente solo del equilibrio entre la fase cristalina y la fase ionizada y es baja por el carácter hidrofóbico de la cadena de alquilo lineal. Por encima de este punto la solubilidad depende de la fracción del soluto en la forma micelar, es decir, del equilibrio entre las micelas y los iones de alquilsulfonato.<sup>65</sup>



**Figura 9.** Solubilidades de las sales de alquilsulfonatos de sodio de alto peso molecular. De lado derecho se muestran los cambios bruscos en la solubilidad de las cadenas menos pesadas.

También se logró obtener el laurilsulfonato de sodio, aunque no con la misma pureza, a partir de 1-bromododecano y 1-iodododecano obteniendo 70.28 % de rendimiento en éste último caso.

## 9. Conclusiones

La síntesis de una mezcla de alquilsulfonatos de sodio como potenciales inhibidores de corrosión, a partir de la mezcla de alcoholes grasos obtenida por la reducción del aceite de coco, sería posible aplicando la metodología desarrollada para la obtención del laurilsulfonato de sodio a partir del alcohol dodecílico, ya que el aceite de coco es una materia prima de abundante disponibilidad. Solo resta desarrollar un método económico para su hidrogenación.



## 10. Referencias

- <sup>1</sup> Roncero Peña Blanca. Estudio de recubrimientos protectores en ambiente marino para la aleación de magnesio AZ31B mediante el líquido iónico LMP-102. [Tesis]. España: Universidad Politécnica de Cartagena. Escuela técnica superior de ingeniería naval y Oceánica; 2011.
- <sup>2</sup> Norma de Referencia. Sistemas de recubrimientos anticorrosivos para instalaciones superficiales de plataformas marinas de PEMEX exploración y producción. NRF-295 –PEMEX-2013, (20-Ago-2013).
- <sup>3</sup> González Guzmán J A. Protección frente a la corrosión metálica con recubrimientos poliméricos: estudio electroquímico y micro electroquímico [Tesis doctoral]. España: Universidad de La Laguna; 2010.
- <sup>4</sup> Kellou-Kerkouche F, Benchetara A, Amara S. Effect of sodium dodecyl benzene sulfonate on the corrosion inhibition of Fe-1 Ti-20C alloy in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Materials Chemistry and Physics*. 2008;110; 26–33.
- <sup>5</sup> Souza FS, Spinelli A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion science*. 2009; 51; 642-659.
- <sup>6</sup> Radojčić I, Berković K, Kovač S, Vorkapić-Furača J. Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitor. *Corrosion science*. 2008; 50; 1498-1504.
- <sup>7</sup> Umoren SA, Obot IB, Israel AU, Asuquo PO, Solomon MM, Eduok UM, Udoh AP. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using coconut coir dust extracted from water and methanol as solvents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014; 20: 3612-22.
- <sup>8</sup> Umoren SA, Eduok UM, Israel AU, Obot IB, Solomon MM. Coconut coir dust extract: a novel eco- friendly corrosion inhibitor for Al in HCl solutions. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2012; 5(3):303-13.
- <sup>9</sup> Cristóbal Neri Adrián. Desarrollo de un proceso para la obtención de surfactantes aniónicos a partir de aceite de coco para la extracción mejorada de petróleo [Tesis]. México D.F. UNAM. FES Zaragoza; 2015.
- <sup>10</sup> Speight James G. Chapter e1 Corrosion. In: Speight James G. *Oil and gas corrosion prevention*. USA: Elsevier; 2014. p. e1–e24.
- <sup>11</sup> Norswothy R. Understanding corrosion in underground pipelines: basic principles. In: Orazem ME. *Underground Pipeline Corrosion*. United Kingdom: ROSEN empowered by technology; 2014. p. 3-34.
- <sup>12</sup> Nešić Srdjan. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review. *Corrosion Science*. 2007; (49): 4308–38.
- <sup>13</sup> Bockris J. O'M, Reddy A.K.N. *Electroquímica moderna volumen 2*. [Libro electrónico]. España: Editorial Reverté; 2003 [Consultado el 03-03-2016]. Disponible en: [https://books.google.com.mx/books?id=1sagXG0FukcC&pg=PA1346&dq=corrosion+energia+libre&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKewjRndDr\\_KTLAhVU3GMKHZN-CqYQ6AEILDAB#v=onepage&q&f=true](https://books.google.com.mx/books?id=1sagXG0FukcC&pg=PA1346&dq=corrosion+energia+libre&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKewjRndDr_KTLAhVU3GMKHZN-CqYQ6AEILDAB#v=onepage&q&f=true)
- <sup>14</sup> Atkins P, de Paula J. *Atkins' Physical Chemistry*. 7<sup>th</sup> edition. Italy: Oxford University Press; 2002.

<sup>15</sup> Revie RW. Corrosion and corrosion control [monograph on the internet]. USA: Wiley. Interscience; 2008 [cited 2015-dec-15]. Available from:

<https://books.google.com.mx/books?id=HJHMHogrEiwC&pg=PA53&dq=polarization+and+corrosion+concepts&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEWjRzLf8gt3JAhWE7SYKHap1CcgQ6AEIVjAH#v=onepage&q&f=false>

<sup>16</sup> Bilurbina Alter L, Liesa Mestres F, Iribarren Laco JI. Corrosión y protección [Libro electrónico]. Barcelona: Ediciones UPC; 2003. [Consultado: 17 de diciembre de 2015]. Disponible en:

[https://books.google.com.mx/books?id=jMzAenR2UHKC&pg=PA79&lpg=PA79&dq=resistencia+polarizacion+lineal&source=bl&ots=feRvW2OIns&sig=aSu\\_iaZbtSTkM5y\\_h\\_VB5sx6qUk&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwi2jszquePJAhUFLyYKHSn-BRYQ6AEIMzAD#v=onepage&q&f=true](https://books.google.com.mx/books?id=jMzAenR2UHKC&pg=PA79&lpg=PA79&dq=resistencia+polarizacion+lineal&source=bl&ots=feRvW2OIns&sig=aSu_iaZbtSTkM5y_h_VB5sx6qUk&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwi2jszquePJAhUFLyYKHSn-BRYQ6AEIMzAD#v=onepage&q&f=true)

<sup>17</sup> Popov BN. Corrosion Engineering: Principles and solved problems [monograph on the internet]. USA: Elsevier; 2015. [Cited 2015-december-20] Available from:

[https://books.google.com.mx/books?id=FiAtBAAAQBAJ&pg=PA5&lpg=PA5&dq=Eapp+corrosion&source=bl&ots=ooTPcM-OsQ&sig=3-eR0P\\_qFNbD\\_izkkpbb2XeOD9U&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwiAtuHu4-vJAhWM6yYKHWfEAf0Q6AEILDAD#v=onepage&q&f=true](https://books.google.com.mx/books?id=FiAtBAAAQBAJ&pg=PA5&lpg=PA5&dq=Eapp+corrosion&source=bl&ots=ooTPcM-OsQ&sig=3-eR0P_qFNbD_izkkpbb2XeOD9U&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwiAtuHu4-vJAhWM6yYKHWfEAf0Q6AEILDAD#v=onepage&q&f=true)

<sup>18</sup> Harris DC. Quantitative Chemical Analysis. 6<sup>th</sup> ed. USA: W.H. Freeman and Company; 2003.

<sup>19</sup> Chávez Gómez LE. Medición de la velocidad de corrosión mediante la técnica de ruido electroquímico en aceros inoxidables 304 [Tesis]. México: CICATA-IPN; 2007.

<sup>20</sup> Rodríguez Gómez FJ. Resistencia a la Polarización. En: Genescá J. editor. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión Resistencia a la Polarización [Monografía en internet]. México: UNAM; 2003. [Consultado el 2015-dic-17]. Disponible en: <http://www.labcorr.net/libro/LPR.PDF>.

<sup>21</sup> Gasem Zuhair M. Chapter #5 Polarization Methods for Corrosion Rate Measurements [Internet]. Saudi Arabia: KFUPM; 2007. [Acceso: 2015-December-16]. Disponible en: [http://ocw.kfupm.edu.sa/ocw\\_courses/user062/ME4720102/Lecture%20Notes/Chapter5.pdf](http://ocw.kfupm.edu.sa/ocw_courses/user062/ME4720102/Lecture%20Notes/Chapter5.pdf)

<sup>22</sup> Costello MT. Corrosion Inhibitors and Rust Preventatives. Rudnick LR, editor. Lubricant Additives: Chemistry and Applications. 2a Ed. New York: Taylor & Francis Group; 2009. 428-30.

<sup>23</sup> Raja PB, Sethuraman MG. Natural product as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review. Materials Letters: 2008; 62; 113–16.

<sup>24</sup> Yaro AS, Khadom AA, Wael RK. Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. Alexandria Engineering Journal. 2013; 52 (1): 129-35.

<sup>25</sup> Kesavan D, Gopiraman M, Sulochana N. Green inhibitors for corrosion of metals: a review. Chemical science and letters; 2012: 1(1); 1-8.

<sup>26</sup> Papavinasam S. Corrosion inhibitors [Internet]. Ottawa: CANMET Materials Technology Laboratory; 2011. [acceso 15 de marzo de 2015]. Disponible en: <http://www.uv.mx/personal/rorozco/files/2011/02/PART-4-59-CORROSION-INHIBITORS-PAG-1089-11053.pdf>

- <sup>27</sup> Metrohm Autolab B.V. Corrosion. Part 5. Corrosion inhibitors [monograph on the internet]. Netherlands : Metrohm Autolab B.V.; 2011 [cited 2015-April-15 ] Available from: [http://www.mep.net.au/wpmep/wp-content/uploads/2015/03/M1473\\_MEP\\_Autolab\\_Application\\_Note\\_20.pdf](http://www.mep.net.au/wpmep/wp-content/uploads/2015/03/M1473_MEP_Autolab_Application_Note_20.pdf)
- <sup>28</sup> University of Babylon. Corrosion control by inhibitor [Internet] Iraq: University of Babylon [accessed April 8-2006]. Available from: [http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication\\_12\\_181\\_228.pdf](http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_12_181_228.pdf)
- <sup>29</sup> Corrosion inhibitors [database on the internet]. Zurich: Key to metals. 2014. [Cited 2016-April-8]. Available from: <http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&LN=ES&site=kts&NM=428>
- <sup>30</sup> Khan G, Newaz K, Basirun WJ, Ali HM, Faraj FL, Khan GM. Application of natural product extracts as green corrosion inhibitors for metals and alloys in acid pickling processes- A review. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015; 10 (8): 6120-34.
- <sup>31</sup> Rivera-Grau L, M. Casales, Regla I, Ortega Toledo DM, Cuervo D, Asencio J, Gonzalez Rodriguez JG, Martínez Gomez L. Corrosion inhibition by a Coconut Oil Modified Imidazoline for carbon steel under the combined effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2012; 7: 12610–20.
- <sup>32</sup> Rivera-Grau L, M. Casales, Regla I, Cuervo D, Asencio J. H<sub>2</sub>S Corrosion inhibition of carbon steel by a coconut modified Imidazoline. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2012; 7: 12391–403.
- <sup>33</sup> Rivera-Grau L, M. Casales, Regla I, Ortega Toledo DM, Cuervo D, Asencio J, Porcayo-Calderón J, Martínez Gomez L. Effect of organic corrosion inhibitor on the corrosion performance of 1018 carbon steel in 3% NaCl solution. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2013; 8; 2491-503.
- <sup>34</sup> Sherif, E.-S. M. In *the Role of Colloidal System in Environmental Protection*; Fanun, M., Ed.; Elsevier: Poland, 2014; pp 509–526.
- <sup>35</sup> Dariva CG y Galio AF. Corrosion inhibitors—Principles, Mechanism and Applications. [Chapter 16]. *Development in Corrosion Protection*. Brazil: INTECH 2014: 365 – 379.
- <sup>36</sup> Baker HR, Singleterry CR y Solomon EM. Neutral and Basic Sulfonates *Ind. Eng. Chem*. 1954; 46(5): 1035-42.
- <sup>37</sup> Malik MA, Ali Hashim M, Nabi F, AL-Thabaiti SA, Khan Z. Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2011;6: 1927 – 1948.
- <sup>38</sup> Ghanbarzadeh A, Akbarinezhad E. Sulfonation of base oils as corrosion inhibitor for temporary protection of steel in atmospheric environment. *Progress in Organic Coatings*. 2006; 56: 39-45.
- <sup>39</sup> Naga H, El-Azim W, Bendary S A, Awad N. Synthesis of Basic and Overbasic Sulfonate Detergent Additives. *Eng. Chem*. 1993; 32: 3170-73.
- <sup>40</sup> Zhao T, Guannan Mu. The adsorption and corrosion inhibition of anion surfactants on aluminum surface in hydrochloric acid. *Corrosion Science*. 1999; 41: 1937-1944.
- <sup>41</sup> Noller CR, Gordon J. The Preparation of Some Higher Aliphatic Sulfonic Acids *J. Am. Chem Soc*. 1933; 55: 1090-94.

- <sup>42</sup> Reed MR, Tartar HV. The Preparation of Sodium Alkyl Sulfonates. *J. Am. Chem. Soc.* 1963; 57(3): 570-571.
- <sup>43</sup> Showell JS, Russel JR, Swern D. Preparation of Sulfonic Acids from Unsaturated Compounds. *J. Org. Chem.* 1962; 27 (8): 2853-2858.
- <sup>44</sup> Rodríguez Orduño Francisca Yuriko. Síntesis de surfactantes anfotéricos derivados de aceite de coco con potencial aplicación en la recuperación mejorada de petróleo [Tesis]. México D.F. UNAM. FES Zaragoza; 2014.
- <sup>45</sup> Rivera-Grau L, M. Casales, Regla I, Ortega Toledo DM Cuervo D, Asencio J, González Rodríguez JG, Martínez Gómez L. CO<sub>2</sub> Corrosion inhibition by Imidazoline based on coconut oil. *Int. J. Sci.* 2012; 7: 13044-13057.
- <sup>46</sup> Sánchez DG, Ríos GFL. Manejo de la palma de coco (*Cocos nucifera* L.) en México. *Revista Chapingo. Serie ciencias forestales y del ambiente.* 2002; 8(1): 39-48.
- <sup>47</sup> Rajeswara Y, Pantulu AJ, Lakshrninarayana G. Reduction of glyceride oils to fatty acids alcohols with sodium borohydride-t-butanol-methanol. *Journal of American Oil Chemist Society.* 1989; 66(4): 597-598.
- <sup>48</sup> Pretsch E, Bühlmann P, Affolter C. Structure determination of organic compounds Tables of spectral data. 3<sup>rd</sup> ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2000.
- <sup>49</sup> Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. Spectrometric identification of organic compounds. 7<sup>th</sup> ed. USA: John Wiley & sons, Inc.; 2005.
- <sup>50</sup> Nayak, S. K. A Facile Route to the Deprotection of Sulfonate Esters and Sulfonamides with Low Valent Titanium Reagents. *Synthesis (Stuttg).* 2000; 11: 1575-1578.
- <sup>51</sup> Marvel CS and Sekera VC. *n*-dodecyl (lauryl) *p*-toluenesulfonate. *Organic Syntheses.* 1940; 20: 50.
- <sup>52</sup> Timko L, Garajová M, Mrva M, Fischer-fodor E, Chereches G, Devínsky F, et al. Synthesis of structural analogues of hexadecylphosphocholine and their antineoplastic, antimicrobial and amoebicidal activity. *Eur J Med Chem.* 2015; 93: 263-73.
- <sup>53</sup> Oliverio M, Costanzo P, Paonessa R, Nardi M, Procopio A. Catalyst-free tosylation of lipophilic alcohols in water. *RSC Adv.* 2013; 3(8): 2548.
- <sup>54</sup> Pianaro A, Fox EGP, Bueno OC, Marsaioli AJ. Rapid configuration analysis of the solenopsins. *Tetrahedron Asymmetry.* Elsevier Ltd; 2012; 23(9): 635-642.
- <sup>55</sup> Fazaeli R, Tangestaninejad S, Aliyan H. Solvent-free and selective tosylation of alcohols and phenols with *p*-toluenesulfonyl chloride by heteropolyacids as highly efficient catalysts. *Can J Chem Can Chim.* 2006; 84(5): 812-818.
- <sup>56</sup> Das B, Reddy VS, Division-i OC. ZrCl<sub>4</sub> as an Efficient Catalyst for Selective Tosylation of Alcohols with *p*-Toluenesulfonic Acid. *Chem Lett.* 2004; 33(11): 1428-1429.
- <sup>57</sup> Mori K. Synthesis of all the six components of the female-produced contact sex pheromone of the German cockroach, *Blattella germanica* (L.). *Tetrahedron.* 2008; 64(18): 4060-71.

<sup>58</sup> Sutton DC, Johnson NS, Hlongwane C, Ayorinde FO. Synthesis of Sodium (+)-(12S, 13R)-Epoxy-cis-9-octadecenyl Sulfonate from Vernonia Oil. *J Am Oil Chem Soc.* 2009; 86(7): 675–80.

<sup>59</sup> Cahiez G, Gager O, Moyeux A, Delacroix T. Efficient procedures to prepare primary and secondary alkyl halides from alkanols via the corresponding sulfonates under mild conditions. *Adv Synth Catal.* 2012; 354(8): 1519–28.

<sup>60</sup> Kamm O and Marvel CS. Alkyl and Alkylene Bromides. *Organic Syntheses.* 1921; 1; 3

<sup>61</sup> Reid MC, Clark JH, Macquarrie DJ. Solventless microwave-assisted chlorodehydroxylation for the conversion of alcohols to alkyl chlorides. *Green Chem.* 2006; 8(5): 437–8.

<sup>62</sup> Tongkate P, Pluempanupat W, Chavasiri W. Hexabromoacetone and ethyl tribromoacetate: a highly efficient reagent for bromination of alcohol. *Tetrahedron Lett.* 2008; 49(7):1146–8.

<sup>63</sup> Leadbeater NE, Torenius HM, Tye H. Ionic liquids as reagents and solvents in conjunction with microwave heating: Rapid synthesis of alkyl halides from alcohols and nitriles from aryl halides. *Tetrahedron.* 2003; 59(13): 2253–8.

<sup>64</sup> Cahiez G, Lefèvre N, Poizat M, Moyeux A. A user-friendly procedure for the preparation of secondary alkyl chlorides. *Synth.* 2013; 45(2):231–6.

<sup>65</sup> Tanate HV and Wright KA. Studies of sulfonates. III Solubilities, micelle formation and hydrates of the sodium salts of the higher alkylsulfonates. *Journal of American Chemical Society.* 1939; 61(3): 539-544.