



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

---

---

**DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA  
OBTENCIÓN DE SURFACTANTES  
ANIÓNICOS A PARTIR DE ACEITE DE COCO  
PARA LA EXTRACCIÓN MEJORADA DE  
PETRÓLEO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**  
P R E S E N T A

**ADRIÁN CRISTÓBAL NERI**

DIRECTOR: DR. JOSÉ IGNACIO REGLA CONTRERAS  
ASESOR: M. EN C. MARÍA PATRICIA SHIRLEY DEMARE NEGRETE



**México D.F. 23 de Marzo de 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



## DEDICATORIAS

Después de un gran letargo y oscurantismo académico en mi vida, hoy quiero agradecer antes que nada a Dios, que sea cual sea su nombre, le estoy muy agradecido por dejarme llevar a cabo este gran sueño que desde niño tuve.

A mis viejitos Pedro y Fran, porque ellos me dieron todo lo que a su alcance estuvo, incluso hasta se privaron de algunos gustos sólo por ayudarme, por darme aliento, por creer en mí cuando ya todo estaba casi perdido, por los ánimos en aquellas noches de desesperación, pero sobre todo, por ese gran amor, educación, mentalidad ganadora y de respeto que en mis hermanos y en mí nos inculcaron.

A mi hermano Uriel, por todas las locuras que hasta la fecha hemos vivido, por la motivación que me das, por ser un hombre fuerte, por ser simplemente tú.

A mi hermana Jocelyn, a quien con profundo amor quiero por igual, por aquellas pláticas y esa gran ayuda para encontrar mis cosas extraviadas.

Sin olvidar a Iris, la bruja bonita, por ser una persona particularmente especial y noble; a Richy porque a pesar de las discusiones entendimos que hablando se entiende la gente y por la ayuda prestada para los trámites escolares, sin su ayuda me habría sido más difícil todo el proceso; a Ana, Chelys, Arlette, Ivan, Erick y toda la gente que marcó mi vida de estancia en el L-9.

A todos mis compañeros de la carrera Dave, Yeni, Mario, Isaac, Rod, a todos mis maestros que se dedican a la profesión más noble, a instruir a su semejante.

Y finalmente, a mi amore Shei Pii, sólo quiero recalcar que siempre estaré agradecido por tu paciencia, comprensión, por aquellas pláticas de cocina, por los ánimos que me diste cada vez que llegaba frustrado, por las sabias palabras y consejos que me pusieron en mi lugar, porque a pesar de que no me enseñaste a bailar me enseñaste a ser más humano, por ser mi compañera en este viaje maravilloso que es la vida, por eso y muchas cosas más, hoy puedo decir que este trabajo lleva gran parte de ti y para ti.



## AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Ignacio Regla**, por ser mi director de tesis y a pesar de sus palabras fuertes, me transmitió gran parte de su conocimiento, más allá estoy agradecido ya que me dio la confianza y oportunidad de enfrentarme a un mundo real de química, aunque alguna vez me haya dicho que hago thinner de mala calidad, hoy puedo demostrarle que esa calidad ha mejorado.

A la **M. en C. Paty Demare**, porque gracias a su paciencia, conocimientos, asesoría, hoy puedo decirle que siempre estaré agradecido, porque ella es la parte dulce de la síntesis.

A la **M. en C. Maricela Neria Ríos** por darme las bases para este trabajo, sin olvidar la confianza que en mí depositó para que pudiera fungir como asesor en la materia, y sobre todo, gracias a todos los alumnos que me permitieron crecer a su lado.

A la **M. en C. Thalia Torres Nava** por el apoyo académico y gracias a su recomendación, pude enrolarme en el mundo de la síntesis orgánica.

Al **Dr. Holber Zuleta Prada** por ser mi sinodal, por su tiempo de revisión y por sus puntuales aclaraciones sobre este trabajo, muy agradecido estoy con usted.

Al **Dr. Benito Reyes Trejo** por ayudarme a enderezar y afinar mi tesis mediante sus comentarios y observaciones, por ser mi sinodal, por su tiempo, por todo muchas gracias.

Al **M. en C. Manuel López Ortiz** por la enseñanza de RMN, asesoría de síntesis, por los espectros, por los juegos de PC, los libros de orgánica, por su carácter neutral, por la oportunidad que me dio de interactuar con sus alumnos.

A la **Dra. Edna Vázquez Vélez** por la ayuda en interpretación de los espectros de RMN, por su paciencia, sencillez y por las charlas de reacciones químicas.

La lista de nombres en agradecimientos es muy grande, ya que muchas personas influyeron para que pudiera culminar esta etapa de mi vida, sin embargo eso no quiere decir que me haya olvidado. Para todos ustedes con profunda admiración y respeto, muchas gracias.

Adrián Cristóbal Neri



El presente trabajo se realizó en el laboratorio de síntesis de fármacos de la Unidad Multidisciplinaria de Investigación Experimental de la FES Zaragoza y en el laboratorio de síntesis de nuevos materiales del Instituto de Ciencias Físicas UNAM con el apoyo económico del convenio entre FES Zaragoza y el Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM campus Morelos bajo el proyecto 159913 a cargo del Dr. Jorge A. Ascencio Gutiérrez.



## CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	6
2	FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	9
2.1	Principales mecanismos de recuperación del crudo	10
2.2	Extracción del crudo	11
2.2.1	Extracción primaria	12
2.2.2	Extracción secundaria	13
2.2.3	Extracción terciaria	14
2.2.4	Extracción avanzada	16
2.3	Clasificación de los métodos de extracción mejorada de petróleo	17
2.3.1	Comparativa entre métodos térmicos y no térmicos	18
2.3.2	Métodos térmicos	18
2.3.2.1	Inyección de agua caliente	19
2.3.2.2	Inyección continua de vapor	19
2.3.2.3	Inyección cíclica de vapor	19
2.3.2.4	Inyección de vapor de agua asistida por gravedad	20
2.4	Tensoactivos	21
2.4.1	Jabones y detergentes	23
2.4.2	Surfactantes	27
2.4.2.1	Clasificación de los surfactantes	27
2.4.2.2	Surfactantes aniónicos	29
2.4.2.3	Surfactantes catiónicos	30
2.4.2.4	Surfactantes Zwitteriónicos	31
2.4.2.5	Surfactantes no iónicos	32
2.5	Los Surfactantes y la extracción mejorada de petróleo	34
2.6	Diferencias de enlace entre sulfato y sulfonato	37
2.7	Síntesis de surfactantes no hidrolizables	38
2.7.1	Síntesis de 3-dodeciloxypropano-1-sulfonato por Hoffman (1964)	38
2.7.2	Síntesis de alquiloxypropanosulfonatos por Pugach (1980)	39
2.7.3	Síntesis de hidroxipropanosulfonatos por Rist (2005)	40



DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS  
A PARTIR DE ACEITE DE COCO PARA LA EXTRACCIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

2.8	La sultona y su alta toxicidad	42
2.9	El aceite de coco como materia prima, situación actual en México y sus usos	43
2.9.1	Papel de la copra en la industria aceitera en México	45
3	PLATEAMIENTO DEL PROBLEMA	46
4	OBJETIVOS	48
4.1	Objetivo general	49
4.2	Objetivos particulares	49
5	HIPÓTESIS	50
6	MATERIALES Y MÉTODOS	52
6.1	Metodología	53
6.2	Materiales	54
6.2.1	Reactivos y materia prima	54
6.2.2	Disolventes grado técnico sometidos al proceso de destilación fraccionada	54
6.2.3	Cristalería	55
6.2.4	Materiales y equipos	55
7	PARTE EXPERIMENTAL	56
7.1	Esquema general de síntesis	57
7.2	1-cloro-3-dodeciloxipropan-2-ol (2A)	59
7.3	2-dodeciloximetiloxirano (3A)	60
7.4	3-dodeciloxi-2-hidroxipropano-1-sulfonato (4A)	61
7.5	Mezcla de ésteres metílicos del aceite de coco (2B)	62
7.6	Mezcla de alcoholes del coco (3B)	63
7.7	Mezcla de alcoholes del coco por ruta alterna (3B')	64
7.8	1-alcoxi-3-cloropropan-2-ol (4B)	65
7.9	2-alcoximetiloxirano (5B)	66
7.10	3-alcoxi-2-hidroxipropano-1-sulfonato (6B)	67
7.11	3-alcoxi-2-hidroxipropano-1-sulfonato, ruta alterna (6B')	68
7.12	Determinación de la concentración micelar crítica	69
8	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	70



DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS  
A PARTIR DE ACEITE DE COCO PARA LA EXTRACCIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

---

9	CONCLUSIONES	88
10	ANEXO	90
11	BIBLIOGRAFÍA	98



### Abreviaturas y acrónimos

AcOEt	Acetato de etilo
AcOH	Ácido acético
anh	Anhidro
ASP	Surfactante-polímero-álcali
BSS	Bencensulfonato de sodio
CCD	Cromatografía en capa delgada
CD <sub>3</sub> OD	Metanol deuterado
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
cm	Centímetros
CMC	Concentración Micelar Crítica
D <sub>2</sub> O	Agua deuterada
DCM	Diclorometano
EMP	Extracción mejorada de petróleo
Hep	Heptano
HPAM	Poliacrilamida parcialmente hidrolizada
IFT	Tensión interfacial
IOR	Extracción avanzada de petróleo
IOS	Sulfonato de olefina interna
KOH	Hidróxido de potasio
LiAlH <sub>4</sub>	Hidruro de litio y aluminio
LSS	Laurilsulfato de sodio
M	Molar
MeOH	Metanol
MHz	Megahertz
mL	Mililitros
mM	Milimolar
MTBE	Metiltertbutiléter
N.A.	No aplica
n.d.	No determinado



DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS  
A PARTIR DE ACEITE DE COCO PARA LA EXTRACCIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

---

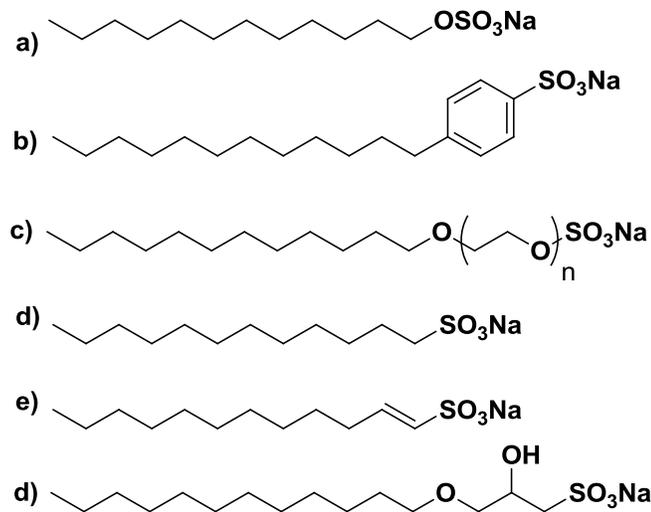
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sodio
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Sulfito de sodio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sodio
NaBH <sub>4</sub>	Borohidruro de sodio
NaH	Hidruro de sodio
NaHSO <sub>3</sub>	Bisulfito de sodio
NH <sub>4</sub> Cl	Cloruro de amonio
nm	Nanómetros
pH	Potencial de hidrógeno
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
t.a	Temperatura ambiente
TBAB	Bromuro de tetrabutilamonio
THF	Tetrahidrofurano
CCD	Cromatografía en Capa Delgada
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta
vis	Visible
ZnCl <sub>2</sub>	Cloruro de Zinc



# 1. INTRODUCCIÓN



Cuando un yacimiento petrolero llega al final de su vida útil, la mayor parte de su petróleo, que puede ser de hasta dos tercios del mismo, queda en el suelo o impregnado en la roca porosa, por ende es difícil o costoso extraerlo. Se estima que recuperar sólo el 1% extra en todo el mundo equivaldría a 20-30 mil millones de barriles de petróleo recuperado adicionales. Las grandes compañías que se dedican a la extracción del petróleo, emplean métodos físicos, químicos y biológicos, sin embargo dentro del proceso de extracción mejorada de petróleo, han denominado a estos procesos como: extracción primaria, extracción secundaria y extracción terciaria, a esta última también se le llama extracción mejorada de petróleo (EMP)<sup>1</sup> o EOR (*Enhanced Oil Recovery* por sus siglas en inglés). En este sistema existen diversas variantes a utilizar; sin embargo, ello depende del tipo de roca del pozo. Una técnica es la del suministro de surfactantes en solución con ayuda de presión positiva desde el pozo de inyección, hasta el pozo de producción. Las estructuras de algunos surfactantes aniónicos se muestran en la figura 1, sin embargo no todos ellos son útiles para el proceso de EMP debido a las características particulares de cada pozo petrolero.<sup>1</sup>



**Figura 1.** a) Laurilsulfato de sodio; b) Laurilbencensulfonato de sodio; c) Lauril éter sulfato de sodio; d) Laurilsulfonato de sodio; e) Lauril- $\alpha$ -olefin sulfonato de sodio; f) 3-dodeciloxi-2-hidroxipropano-1-sulfonato de sodio



En la figura 1, muestran algunos de los surfactantes aniónicos utilizados para el proceso de EMP, sin embargo se destaca que existen muchos otros compuestos, en algunos casos protegidos por patentes. La función del surfactante es disminuir el ángulo de contacto entre los dos líquidos inmiscibles, a fin de formar una micela y de ello conseguir una emulsificación, con esto es posible realizar el empuje o arrastre del petróleo impregnado en las rocas; y llevarlo hacia el pozo productor. Las condiciones en el interior de un pozo se caracterizan como extremas; la temperatura interna puede alcanzar los 100°C, la presión oscila entre 2000 y 5000 libras por pulgada cuadrada, el pH generalmente es alcalino debido a los numerosos yacimientos de carbonatos.<sup>2</sup>

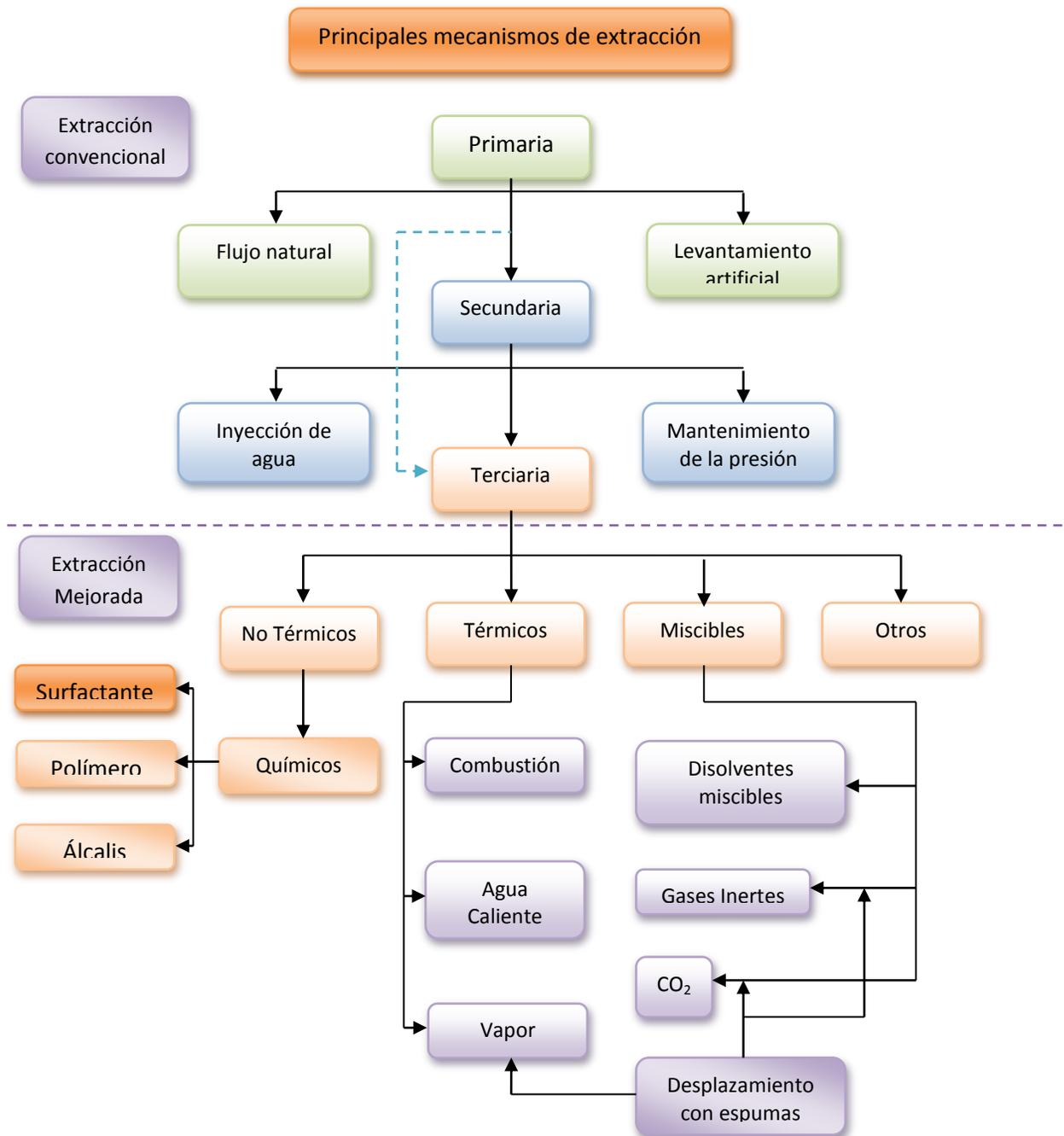
En este trabajo se describe el desarrollo de un proceso químico para la preparación de surfactantes aniónicos a partir de dodecanol y su posterior adaptación a partir de aceite de coco.



## 2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

## 2.1 Principales mecanismos de recuperación del crudo.

En la industria petrolera existen diversas estrategias para la extracción del petróleo, entre los cuales pueden existir los denominados métodos clásicos o convencionales y por otra parte, los métodos de recuperación mejorada. Estos procesos se muestran de forma general en el esquema 1.<sup>3</sup>



Esquema 1. Principales mecanismos de explotación de yacimientos petroleros



## 2.2 Extracción del crudo

De los diversos métodos de extracción del petróleo, en la extracción primaria, el hidrocarburo fluye desde el yacimiento hacia el pozo de producción con la energía natural del yacimiento. Cuando la presión en el interior del yacimiento decrece a tal punto que ésta no proporciona una fuerza de empuje suficiente para desplazar el flujo hacia los pozos de producción, entonces otros fluidos como agua o gas pueden ser inyectados para incrementar la presión nuevamente en el yacimiento. A la conversión de algunos pozos productores a inyectores con la inyección de gas o agua para mantener la presión en el yacimiento se le conoce como recuperación secundaria. En términos generales, para yacimientos convencionales, el porcentaje de recuperación de crudo al final de ambos procesos de recuperación (primaria y secundaria) se puede ubicar en un promedio de entre 20 y 50 por ciento, dependiendo de las propiedades del petróleo y del yacimiento.<sup>4</sup> La recuperación o extracción terciaria de petróleo se ha referido a una tercera etapa de producción, y se caracteriza por el suministro de gases como nitrógeno o dióxido de carbono, productos químicos asistidos por energía térmica para desplazar una cantidad de crudo adicional una vez que la recuperación secundaria llega a su límite; sin embargo, se podría definir simplemente como cualquier proceso de recuperación aplicado después de la recuperación secundaria.<sup>5</sup> La clasificación convencional, que divide en una serie jerárquica de tres etapas a los procesos de extracción de petróleo, no es tan general como se consideraba en el siglo XX. Tal es el caso de los crudos pesados, extra pesados e hidrocarburos de arenas bituminosas, cuya característica principal es la de tener alta viscosidad y, en muchos casos, bajo contenido de gas en solución. En estos yacimientos, el proceso de recuperación primaria es muy ineficiente, además de económicamente inviable debido a las cantidades mínimas, que alcanzan como máximo el 5 % del volumen original, por lo que se requieren procesos alternativos de producción-extracción, que incluyan métodos térmicos o no-térmicos, para extraer el petróleo remanente.<sup>6</sup>



### 2.2.1 Extracción primaria.

La física y la química influyen en el comportamiento de la extracción primaria, y está regida por las fuerzas que intervienen en el flujo de fluidos a través de un medio poroso como las rocas que componen el interior de un yacimiento, como son fuerzas viscosas, gravitacionales y capilares. Este proceso se caracteriza por la variación de la presión interna en el yacimiento, la velocidad de extracción, la expansión de casquetes de gas, volumen de agua interna y la relación líquido-gas. Otros factores que afectan al proceso de extracción del yacimiento son la mecánica de fluidos, las características físicas del manto y las interacciones roca-fluido.<sup>5</sup> El desplazamiento efectivo del crudo se torna afectado principalmente por los mecanismos de producción básicos que se presentan en yacimientos bajo la etapa de producción, entre los que se destacan los siguientes:

- Drene gravitacional
- Empuje por afluencia del acuífero
- Expansión del casquete superior de gas
- Imbibición espontánea interna
- Expansión del crudo por el contenido de gas disuelto
- Expansión del sistema roca-fluido
- Versiones de las anteriores, optimizadas mediante sistemas artificiales de producción

Los mecanismos básicos de extracción de petróleo pueden actuar simultánea o secuencialmente en el yacimiento, dependiendo de la composición de los fluidos contenidos y de las propiedades de los sistemas roca-fluidos, por lo que el análisis de la variación de la presión en el yacimiento con respecto a la producción acumulada es fundamental para identificar la etapa en la que éste se encuentra.<sup>7</sup>



Un aspecto común a todos los mecanismos de producción de petróleo, en términos generales, es la reducción en la presión del yacimiento con el tiempo, básicamente debido a la extracción de fluidos para su producción. De los métodos señalados con antelación, el drene gravitacional es, por mucho, más eficiente en yacimientos con ángulo de inclinación bajo, donde se facilita la segregación del petróleo. Otro mecanismo muy eficiente es la afluencia del acuífero hacia el yacimiento; este último depende de la distribución de presiones en el yacimiento y de la permeabilidad de la roca.<sup>7</sup>

### **2.2.2 Extracción secundaria.**

La extracción secundaria se caracteriza por el suministro de energía a la que naturalmente contiene el yacimiento con el fin de proveer un empuje adicional al yacimiento de producción mediante la inyección de fluidos, por ejemplo: agua, gas y la combinación de ambos. Con estas operaciones se pretende reemplazar, total o parcialmente, un mecanismo primario por uno secundario, basado en un desplazamiento inmisible. La efectividad y rentabilidad de este reemplazo, en cualquier etapa de la vida productiva del yacimiento, determina el momento óptimo para iniciar un proceso de inyección de fluidos puros o en mezcla.<sup>8</sup> Cuando un pozo es explotado de manera eficiente, se le puede extraer hasta el 65% del volumen original del crudo contenido en él, lo cual indica que el 35% restante, tendrá que ser forzado a salir mediante la aplicación de EMP. Sin embargo, varios autores consideran que el valor esperado para el factor de recuperación, después de la recuperación secundaria, puede estar en un rango de entre 30 y 50 por ciento del total de crudo recuperado.<sup>7,8</sup>

Respecto a los métodos anteriores, la inyección de agua es el que ha sido más usado como recuperación secundaria. Esta tecnología abarca ampliamente las áreas de ingeniería de yacimientos e ingeniería de producción. Para ello se deben realizar minuciosos estudios de roca, arena, agua, dureza de roca y profundidad, entre otros. Los ingenieros de yacimientos son responsables del diseño de la inyección de fluidos inmiscibles, la predicción del comportamiento y la estimación de la reserva a considerar en este proceso. La ingeniería de yacimientos comparte la responsabilidad, junto con la ingeniería de producción, en la implementación, operación y evaluación del proyecto de inyección, con la finalidad de otorgar mayor certeza, eficiencia y eficacia al proceso de recuperación secundaria.<sup>8</sup>



### 2.2.3 Extracción terciaria o extracción mejorada de petróleo (EMP)

La recuperación mejorada de petróleo hace hincapié en la recuperación de crudo obtenida al suministrar materiales por inyección que normalmente no están presentes en el yacimiento, o bien materiales que comúnmente están en el yacimiento, pero que son introducidos mediante condiciones específicas con la finalidad de alterar considerablemente las propiedades físico-químicas de los fluidos del yacimiento.<sup>9</sup> Este rubro se incluyen los procesos de recuperación que pueden ser desplazamientos, remojo e intervenciones al pozo, y considera diversas sustancias para la recuperación de petróleo. Es de gran importancia destacar que los métodos de EMP no se restringen a métodos de una sola etapa de producción dada, pudiendo ser empleada en cualquier parte del proceso de extracción, ya sea primaria, secundaria o terciaria, o en combinación con ellas.<sup>10</sup> Existen casos de éxito en el mundo donde el factor de recuperación ha superado el 70 % del volumen original de un yacimiento. El proceso de EMP permite extraer volúmenes de crudo que de manera convencional no se podrían obtener por la vía de métodos tradicionales de recuperación primaria y secundaria.

El petróleo, como una mezcla hidrocarburos, presenta diferentes propiedades físico-químicas, debido a las diversas proporciones de sus componentes; por lo tanto, no todas las técnicas de extracción son funcionales. Además, la conformación geológica del yacimiento también afectará al proceso. Visto de otra manera, cada pozo es distinto, por lo tanto los métodos de recuperación también son distintos.<sup>10, 11</sup>

Por ejemplo, se pueden aplicar técnicas de EMP que cuentan con un amplio intervalo de características y propiedades físico-químicas: que van desde mezcla de hidrocarburos volátiles con baja viscosidad y alta gravedad específica (GE), hasta las mezclas de hidrocarburos con GE muy baja, pero de viscosidad muy alta. Los hidrocarburos pueden estar localizados en depósitos con diversas características geológicas, como yacimientos de roca carbonatada y de baja permeabilidad situados en profundidades considerables, hasta yacimientos conformados de arenas someras y livianas. Por lo tanto, los métodos de extracción mejorada de petróleo (EMP) pueden aplicarse casi en cualquier tipo de yacimiento, pero sin pasar por alto al estudio del suelo en el cual esté conformado, para así elegir los métodos que sean más acordes para cada sistema roca-fluido.<sup>11</sup>



De tal manera, el petróleo posee ciertas características y relaciones con el yacimiento, tales como la composición química o tipo de roca, grado de saturación directamente proporcional al porcentaje de concentración, y distribución dentro del lecho; estos son sólo algunos de los factores que deben considerarse en la implementación de los procesos de EMP.

Por ejemplo, en un pozo al que en una etapa anterior se le ha realizado el proceso de recuperación secundaria por inyección de agua a presión, se puede esperar que el crudo remanente tenga grados de saturación del orden del 20 al 35 %, sin embargo este proceso no alcanza a arrastrar todo el crudo, por lo que es muy común que el petróleo remanente permanezca en forma de gotas aisladas que quedan atrapadas en los poros de la roca del yacimiento, o bien, como una película de petróleo que recubre las paredes del pozo. Por lo tanto, las técnicas de EMP están principalmente enfocadas a proporcionarle mayor fluidez al petróleo impregnado en la roca, de tal manera que se forme un banco de micelas, mismas que se puedan desplazar hacia los pozos de producción.<sup>12</sup>

De tal manera, si un conjunto de métodos de extracción mejorada de petróleo (EMP) adecuado es integrado en un plan estratégico de recuperación avanzada (RA), será posible extraer el crudo no arrastrado por el método de extracción secundaria. Ahora bien, en caso de que los procesos de EMP se aplicaran después de la extracción primaria, es decir como un proceso secundario o alternativo, al inicio de éste, la saturación de petróleo podría llegar a números tan elevados como del 50 al 60 %, por lo que el petróleo podría existir como una sola fase continua, adquiriendo permeabilidad relativa y mejores condiciones de flujo que favorezcan más a la recuperación del petróleo remanente. Debido a ello, el mecanismo primario de extracción es fundamental; otro punto importante es que se podría llegar a tener la presencia de gas libre, en cuyo caso el proceso secundario de EMP propiciaría la formación de un banco de crudo que arrojaría una eficiencia de desplazamiento mayor, y un menor grado de saturación de crudo remanente al término del proceso secundario, de ahí la comparativa con lo que se extraería si estas técnicas de recuperación fueran aplicadas como proceso terciario de recuperación.



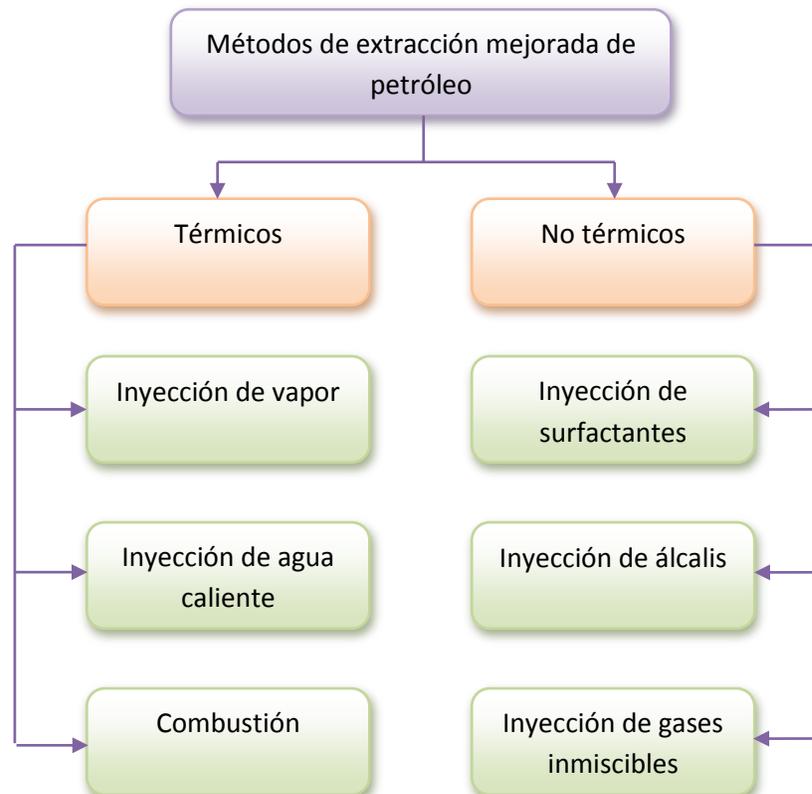
#### **2.2.4 Extracción avanzada.**

La extracción avanzada, también llamada recuperación avanzada se refiere a cualquier técnica de recuperación utilizada para incrementar la recuperación de petróleo por cualquier medio posible. Dichas técnicas pueden incluir a la recuperación secundaria y los métodos de EMP; sin embargo, también abarcan un amplio rango de actividades de ingeniería petrolera, como estrategias operacionales relacionadas para incrementar la eficiencia en la extracción con pozos de relleno; pozos horizontales; polímeros para el control de la movilidad, así como prácticas de caracterización y administración avanzada de yacimientos.<sup>13</sup>



### 2.3 Clasificación los métodos de Extracción Mejorada de Petróleo

Los métodos de extracción mejorada se pueden clasificar en dos grandes grupos principales: térmicos y no térmicos (Esquema 2).<sup>14</sup>



**Esquema 2.** Métodos de extracción mejorada de petróleo



### **2.3.1 Comparativa entre Métodos térmicos y no térmicos**

La diferencia entre los métodos térmicos y los no térmicos radica principalmente en que el primer método ha sido empleado para el desplazamiento de crudo de alta densidad, debido a las características fisicoquímicas de la mezcla, mientras que los procesos no térmicos se encaminan al desplazamiento con productos químicos y gases presurizados, que son usados en mezclas de crudo que van de una densidad intermedia a ligera.

De todos los métodos de EMP, los térmicos tienen la menor incertidumbre y proporcionan cerca del 70 % de la producción mundial proveniente de métodos de extracción mejorada de petróleo. Por otra parte, la inyección de agentes químicos es más compleja y, por lo tanto, tiene un mayor grado de incertidumbre. Este método queda dentro del cuadrante no térmico, mismo que engloba a los métodos químicos. Sin embargo, si la formulación de las especies químicas empleadas posee un diseño apropiado, aunado a un sistema controlado de inyección, las condiciones de flujo en el yacimiento se observarán con una mejora. Los métodos químicos pueden llegar a tener un alto potencial para alcanzar excelentes recuperaciones de crudo. No obstante, es importante tener en cuenta que por lo general estos métodos se encuentran en etapas tempranas de madurez en su aplicación a nivel operacional.<sup>15</sup>

### **2.3.2 Métodos térmicos**

Los métodos se caracterizan por la transferencia de energía térmica desde una fuente emisora, hacia el yacimiento de producción. Como se mencionó con antelación, tiene mayor impacto en pozos en los que el crudo posee una mayor densidad, donde se tengan mezclas con una viscosidad entre 200 y 2000 centipoises (cP), debido a que se incrementa la temperatura interna del pozo y con ello, se da el fenómeno de expansión; se vaporiza alguna cantidad de líquidos y disminuye la viscosidad, misma que es una propiedad dependiente de la temperatura, y con ello mejora el grado de fluidez de la mezcla de hidrocarburos. De forma general, este método engloba las técnicas de inyección de vapor de agua o aire caliente, pero cada uno bajo condiciones específicas según el pozo productor diferentes esquemas de yacimientos de producción.<sup>16</sup>



### 2.3.2.1 Inyección de agua caliente

Desde un pozo de inyección se suministra agua caliente o bien vapor de agua, esto se realiza mediante calderas que calientan el agua y bombas de flujo continuo, encargadas de la introducción de vapor de agua o agua caliente hacia el yacimiento. Con este método se ve afectada la viscosidad del petróleo, y éste adquiere mayor movilidad debido a que entre otros factores, se ve afectada la tensión interfacial.<sup>16</sup>

### 2.3.2.2 Inyección continua de vapor

En este proceso se efectúa la inyección continua de vapor al yacimiento, formando una zona de alta temperatura, una especie de banco de vapor que avanza lentamente hacia las zonas productoras. En otras palabras, se trata de un desplazamiento de crudo por agua condensada, bajo condiciones inmiscibles. El crudo es movilizado principalmente por la reducción de su viscosidad, que resulta de la elevación de la temperatura del yacimiento. El grado de saturación de crudo en las zonas de barrido por vapor puede reducirse aproximadamente hasta en un 10 %, resultando en factores de recuperación típicos que pueden estar en el rango de 50 a 60 % del volumen original.<sup>17</sup> De manera general, se puede decir que la inyección de vapor comúnmente se aplica en mezclas de crudo pesado y viscoso, contenidos en yacimientos someros con alto grado de saturación y buena permeabilidad.<sup>17</sup>

### 2.3.2.3 Inyección cíclica de vapor

Este método de recuperación, también es llamado *steam flooding*, donde de manera alternada trabajan tanto un pozo inyector como un pozo productor. Este proceso se caracteriza por trabajar en ciclos repetitivos conformados por tres etapas. Primer ciclo, el vapor se inyecta de forma continua por un lapso de tiempo controlado. Una vez terminado el primer ciclo de inyección, el pozo es cerrado para que el vapor inyectado transfiera y distribuya el calor en el interior del pozo. Posteriormente se reabre el pozo a producción, en el cual inicialmente se observa un incremento de producción de crudo durante un periodo corto, posteriormente decae a velocidad lenta durante un lapso de tiempo que puede ir desde varios meses hasta un año aproximadamente. Este método cíclico de tres etapas es repetido hasta que disminuya considerablemente la extracción de crudo. Una característica particular es que este proceso



puede proporcionar niveles de extracción que van de un 10 a 40 % del volumen original.<sup>14</sup> Este mecanismo está fundamentado en la transferencia de calor hacia el yacimiento, a fin de incrementar la temperatura del crudo, y con ello la reducción de la viscosidad de éste, lo que genera un aumento de presión en el interior del pozo, mejorando así la productividad.

#### **2.3.2.4 Inyección de vapor de agua asistida por gravedad.**

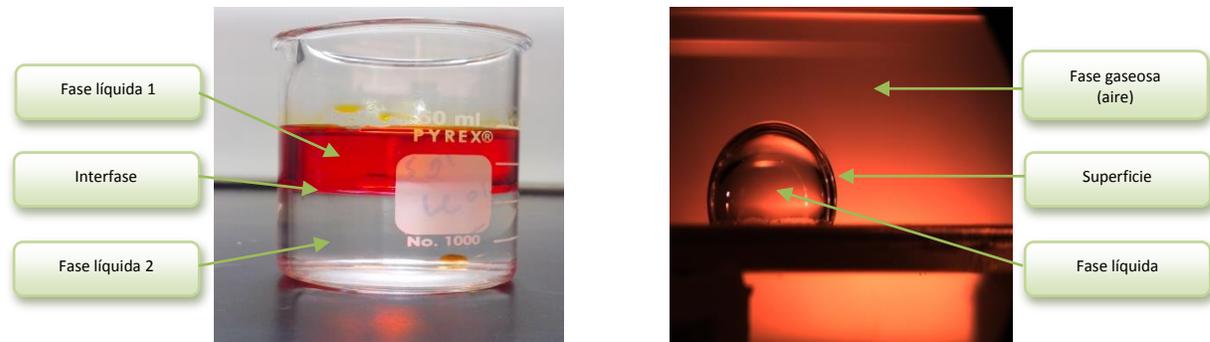
Para este método es necesaria la presencia de dos pozos horizontales, uno ubicado por encima del otro, separados por una distancia de entre 5 y 10 metros. El proceso inicia cuando el pozo superior se emplea para inyectar vapor, mientras que en el de abajo se lleva a cabo la extracción del crudo. Se forma una cámara de vapor hacia la cima por segregación gravitacional, lo que proporciona excelentes ritmos de producción. La alta reducción de la viscosidad moviliza el petróleo, el cual drena por gravedad hacia abajo, al pozo productor colocado en la base del yacimiento.<sup>14</sup>

La permeabilidad vertical es un factor importante para esta técnica. Los valores de recuperación con este método pueden superar el 60 %. La lentitud intrínseca de los procesos de drene gravitacional propicia bajos ritmos de producción pero, al perforar pozos horizontales muy largos, con un par de pozos se puede tener el potencial de drenar volúmenes significativos de petróleo. Para ello se emplea una mezcla de disolventes como fluido de inyección, que puede ser etano, propano o butano, seguido de un gas transportador como nitrógeno o dióxido de carbono. El gas disolvente se inyecta a condiciones del punto de rocío, tratando que permanezca en su fase gaseosa y con ello se propicie la generación de una cámara de gas en la cima del área de drene. El mecanismo de producción de este proceso es la reducción de la viscosidad del aceite, que resulta del proceso de difusión molecular y dispersión mecánica, los cuales son procesos lentos, entre el gas disolvente y la mezcla de crudo de alta densidad.<sup>14, 17</sup>



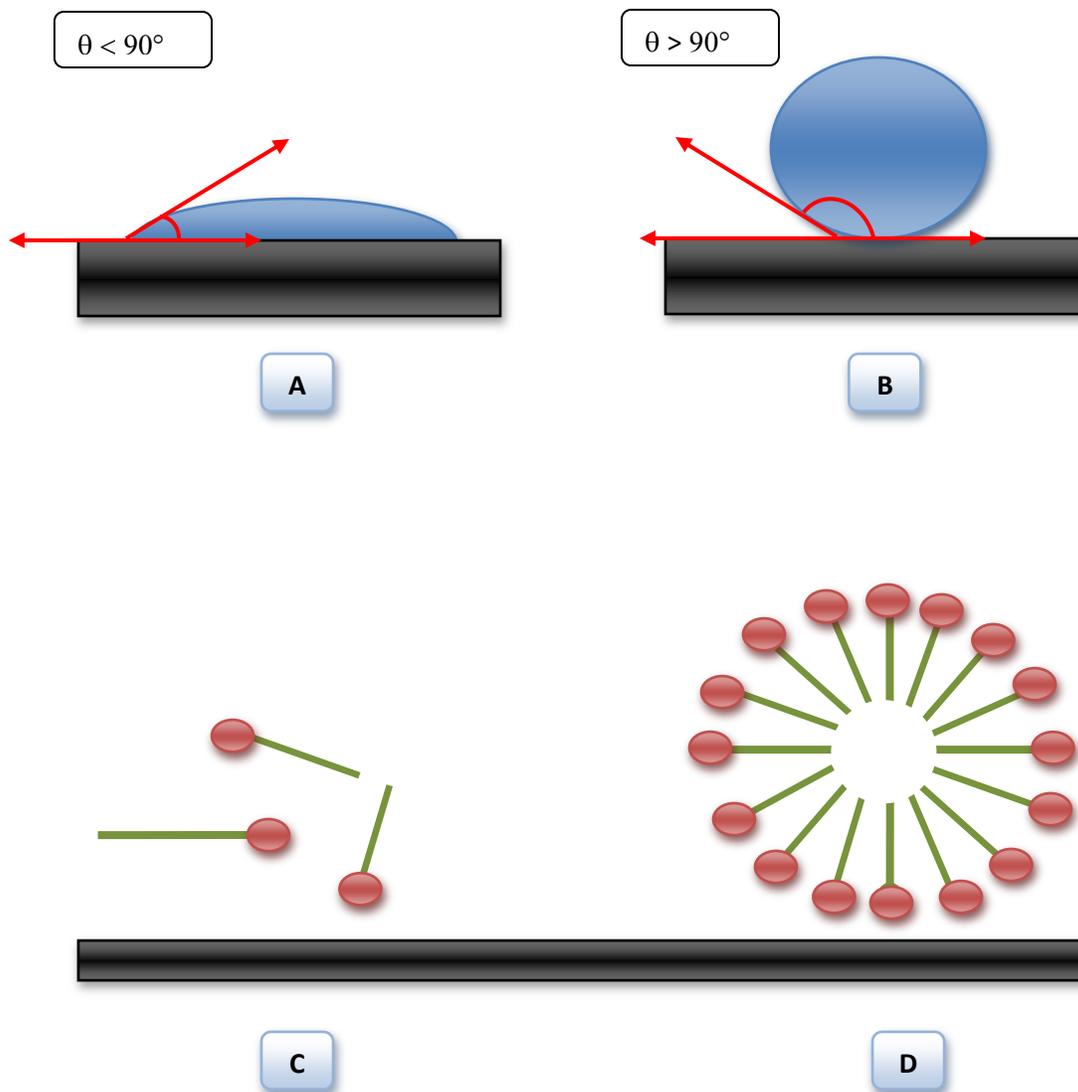
## 2.4 Tensoactivos

Los tensoactivos son sustancias químicas de carácter anfifílico que tienen la capacidad de alterar las propiedades en la interfase de un fluido. Se define como interfase al límite existente entre dos fases líquidas,<sup>18</sup> (Imagen 1) mientras que superficie se define como el límite existente entre una fase líquida y una fase gaseosa.



**Imagen 1.** Diferencia entre interfase y superficie en dos sistemas diferentes

Cuando un tensoactivo posee una porción hidrofóbica y otra hidrofílica, recibe el nombre de especie anfifílica. Cuando un tensoactivo se coloca en un sistema bifásico, muestra una fuerte tendencia a migrar hacia la interfase, donde se orienta de manera que se alinea polar-polar y apolar-apolar; la porción hidrofóbica en contacto con la fase orgánica, mientras que la porción hidrofílica queda en contacto con la fase acuosa debido a los enlaces de hidrógeno de baja energía. Es frecuente asociar estas especies con los términos *tensoactivo* y *surfactante*, sin embargo esta última es una transcripción del idioma inglés denotado como *surfactant*<sup>19</sup> que significa agente activo de superficie. Aunque este neologismo no tiene una traducción exacta al español, se emplea para recalcar que una especie química ejerce cierta actividad interfacial o superficial en un descenso del ángulo de contacto, lo que permite que la fase acuosa moje al sólido, o bien, se lleve a cabo el proceso de formación de micelas.<sup>20</sup> (Figura 2)

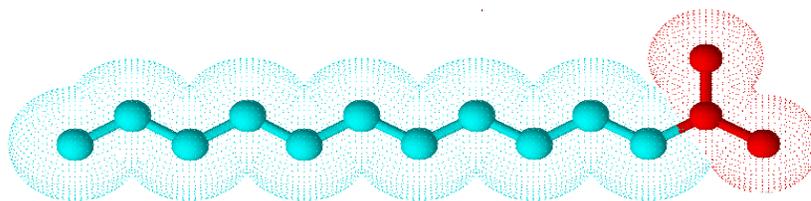


**Figura 2.** Apartado A, el ángulo de contacto sólido-líquido es menor a  $90^\circ$ ; por lo tanto moja al sólido. Apartado B, un ángulo de contacto mayor a  $90^\circ$ ; por lo tanto no moja al sólido. El apartado C muestra las estructuras aisladas de surfactante sin orientación. El apartado D, formación de una micela.



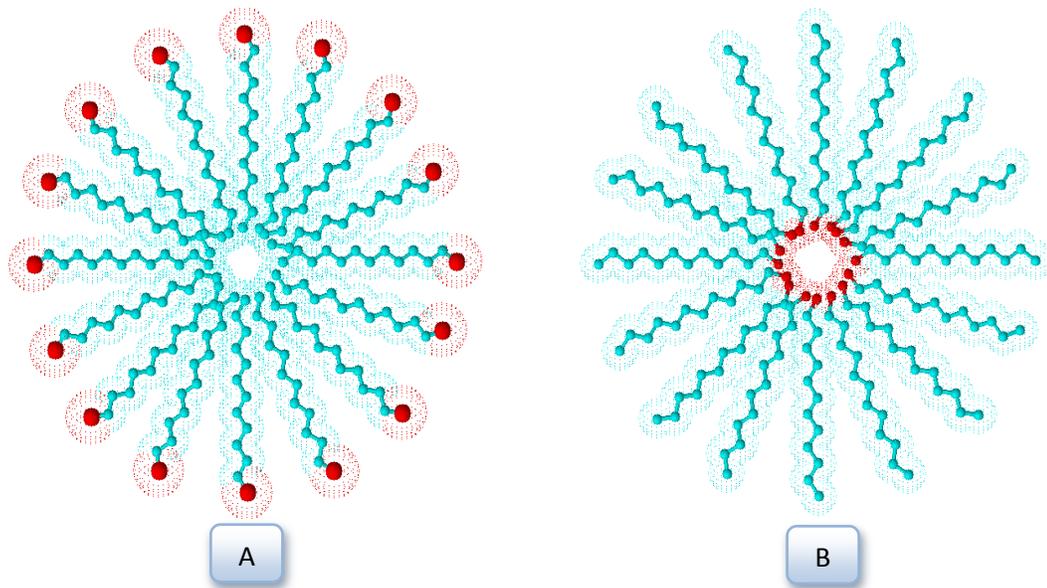
### 2.4.1 Jabones y detergentes

Químicamente, un jabón es la sal sódica o potásica de un ácido graso.<sup>15, 16</sup> El grupo carboxilato, cargado negativamente, es un grupo hidrofílico que es atraído por el agua, mientras que la cadena alifática es lipofílica y posee afinidad por las grasas y/o aceites, a su vez cuenta con la propiedad hidrofóbica y repele al agua. En la figura 3 se muestra con color azul la cadena hidrofóbica y con rojo la cabeza hidrofílica.



**Figura 3.** Estructura de un carboxilato de ácido graso, la cabeza hidrofílica se muestra en color rojo

En el agua, el jabón forma una dispersión turbia de micelas.<sup>15, 21</sup> Las micelas son asociaciones o conglomerados de moléculas de jabón en un orden de entre 100 y 200, mismas que orientan sus *cabezas* polares (anión carboxilato) hacia la superficie del agregado molecular, mientras que las cadenas alifáticas quedan hacia dentro. La micela es una partícula energéticamente estable, ya que los grupos hidrofílicos están unidos mediante enlaces de hidrógeno de baja energía con las moléculas del agua circundante, mientras que los lipofílicos se localizan orientados hacia el interior de la micela, interactuando con otros grupos lipofílicos.<sup>15</sup> (Figura 4)

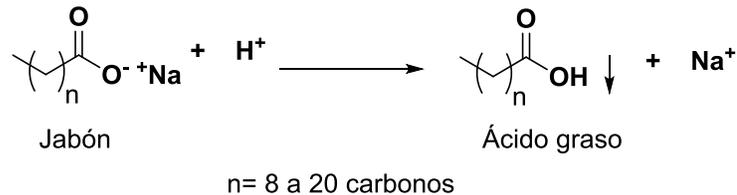


**Figura 4.** A: Estructura de una micela en medio predominantemente acuoso. B: Estructura de una micela en medio predominantemente no acuoso. Las cabezas polares con rojo se orientan hacia el líquido polar que en este caso puede ser agua.

Los jabones son útiles como agentes de limpieza debido a las afinidades diferentes de los extremos de la molécula de jabón. La suciedad grasa no se elimina fácilmente sólo con agua, ya que la grasa es hidrofóbica e insoluble en ésta. Sin embargo el jabón posee una cadena larga hidrocarbonada que interactúa con la grasa, disolviéndola, mientras que la región hidrofílica se orienta hacia el exterior, formando gotas. Una vez que la superficie de la gota grasa está cubierta por muchas moléculas de jabón, se puede formar una micela con una pequeña gota de grasa en el interior.<sup>15</sup> Esta gota de grasa se suspende fácilmente en el agua, ya que está cubierta por los aniones carboxilato hidrofílicos del jabón. La mezcla resultante de dos fases insolubles (agua y grasa), con una fase dispersada en la otra en forma de pequeñas gotas, se denomina emulsión. Por lo tanto, se dice que la grasa ha sido emulsionada por la solución jabonosa. De esta manera, en el proceso de lavado con un jabón, la grasa se elimina con el agua de lavado.

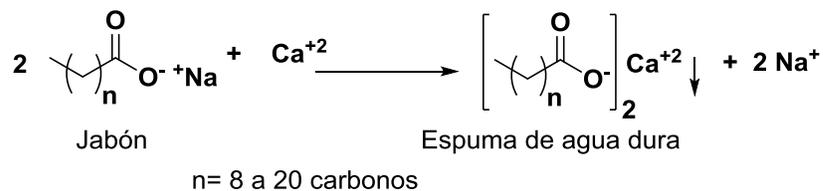


La utilidad de los jabones es limitada por su tendencia a precipitar en agua dura. El agua dura contiene iones de calcio, magnesio o hierro. En agua ácida, las moléculas de jabón se protonan y forman los correspondientes ácidos grasos libres. Sin el grupo carboxilato ionizado, el ácido graso sin carga flota en la superficie en forma de *espuma ácida*. (Esquema 3)



**Esquema 3.** Una molécula de jabón que se protona y proporciona el correspondiente ácido graso

En muchos lugares el agua de consumo casero contiene iones calcio, magnesio y hierro. A pesar de que esta agua, rica en minerales, es potable, cuando existe interacción entre los iones y el jabón, se forman sales insolubles denominadas *espuma de agua dura*.<sup>15</sup> En la siguiente ecuación se muestra la reacción de un jabón con el ión calcio, elemento abundante en el agua que ha estado en contacto con rocas calcáreas. (Esquema 4)



**Esquema 4.** Dos moléculas de jabón intercambian catión para formar una sal de calcio insoluble

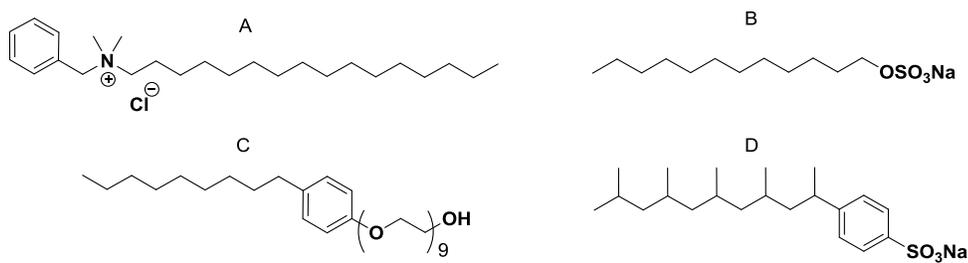
Los jabones precipitan en agua dura debido a las propiedades químicas del grupo carboxilo. Por otra parte, los detergentes sintéticos evitan que se produzca la precipitación utilizando otros grupos funcionales en lugar de las sales de ácidos carboxílicos. Las sales de sodio de los ácidos sulfónicos son las que más se utilizan como detergentes sintéticos.



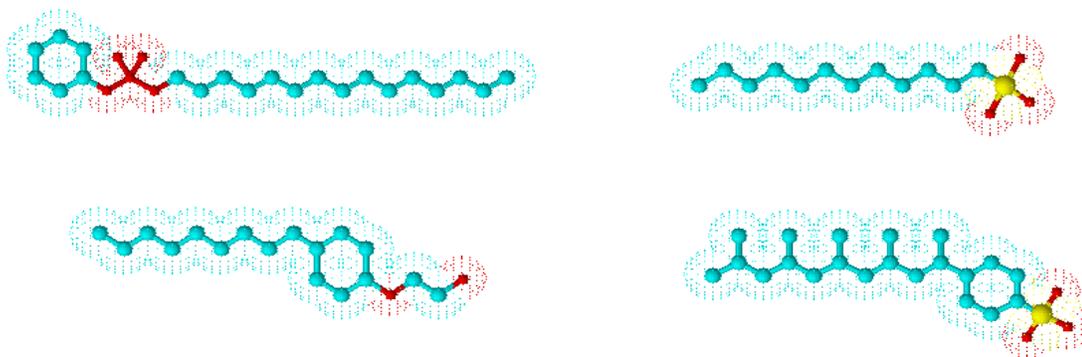
Los ácidos sulfónicos poseen un valor de acidez más elevado que el de los ácidos carboxílicos, por lo que sus sales no se protonan, incluso en agua de lavado fuertemente ácida. Las sales de calcio, magnesio y hierro de los ácidos sulfónicos son solubles en agua, por lo que los sulfonatos se pueden emplear en agua dura sin formar precipitados.<sup>15</sup>

Los detergentes sintéticos tienen regiones hidrofílicas e hidrofóbicas dentro de la misma molécula. Las regiones lipofílicas o hidrofóbicas, generalmente son grupos alquilo o alquil-arilo. Las regiones hidrofílicas pueden contener grupos aniónicos, catiónicos o no iónicos que posean varios átomos de oxígeno u otros átomos que permitan la formación de enlaces de hidrógeno.<sup>16</sup>

(Esquemas 5 y 5.1)



**Esquema 5.** Estructuras de: A) Cloruro de benzalconio, surfactante catiónico B) Laurilsulfato de sodio, surfactante aniónico. C) Nonoxinol 9<sup>®</sup> (surfactante no iónico). D) Alquilbencensulfonato de sodio, surfactante aniónico.



**Esquema 5.1** Moléculas de detergente donde se detallan la parte hidrofílica de color rojo y la parte hidrofóbica en color azul para cada estructura de la figura 5.



## 2.4.2 Surfactantes

Con antelación se definió que un surfactante es una especie química que disminuye el ángulo de contacto entre la superficie de una fase líquida y una fase sólida, o bien da pauta a la formación micelar,<sup>15</sup> este fenómeno se observa cuando se eleva la concentración del surfactante en solución y se le conoce como la concentración micelar crítica (CMC),<sup>21</sup> que se refiere a la cantidad mínima de surfactante a partir de la cual se forman micelas de forma espontánea en una solución. Los surfactantes tienen un amplio uso en la industria cosmética, farmacéutica, farmoquímica, petrolera y el hogar<sup>22</sup>; sin embargo también son empleados en el análisis, reparación de suelos, catálisis de reacciones químicas, como agentes bactericidas, inhibidores de corrosión,<sup>23</sup> entre otros.

### 2.4.2.1 Clasificación de los surfactantes

Debido a su carácter anfifílico, los surfactantes se pueden clasificar en cuatro tipos que son: aniónico, catiónico, zwitteriónico y no iónico. Esta clasificación se basa en el segmento hidrofílico; por otra parte, el segmento hidrofóbico, que seguirá siendo la parte no polar del surfactante<sup>19,23</sup>, puede variar significativamente. Estas características sirven para elegir el surfactante adecuado según el uso destinado. En las tablas 1 y 2 se muestra la clasificación con base en el grupo hidrofílico e hidrofóbico.



DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS  
A PARTIR DE ACEITE DE COCO PARA LA EXTRACCIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

**Tabla 1.** Clasificación de los surfactantes por el segmento hidrofílico<sup>23</sup>.

SEGMENTO HIDROFÍLICO	ESTRUCTURA	TIPO
Carboxilato	$R-CO_2^- + M$	Aniónico
Sulfato	$R-OSO_3^- + M$	Aniónico
Sulfonato	$R-SO_3^- + M$	Aniónico
Sulfosuccinatos	$R-O-CO-CH-(SO_4)-CH_2-CO_2-R'$	Aniónico
Sulfoacetato	$R-O-CO-CH_2-SO_3^- + M$	Aniónico
Fosfato	$R-OPO_3^- + M$	Aniónico
Amonio	$R_4N^+ X$	Catiónico
Betaínas	$RN^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$	Zwiteriónico
Glicoles	Glicerina, Polietilenglicol, etilenglicol	No iónico
Polioxietilenos	$R-(O-CH_2CH_2)_nOH$	No iónico

Donde:

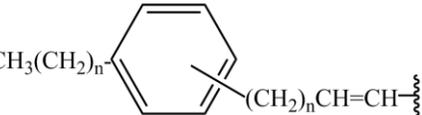
R: Segmento hidrofóbico

M: Sodio o Potasio (contra ion)

X: Cloruro o Bromuro (contra ion)

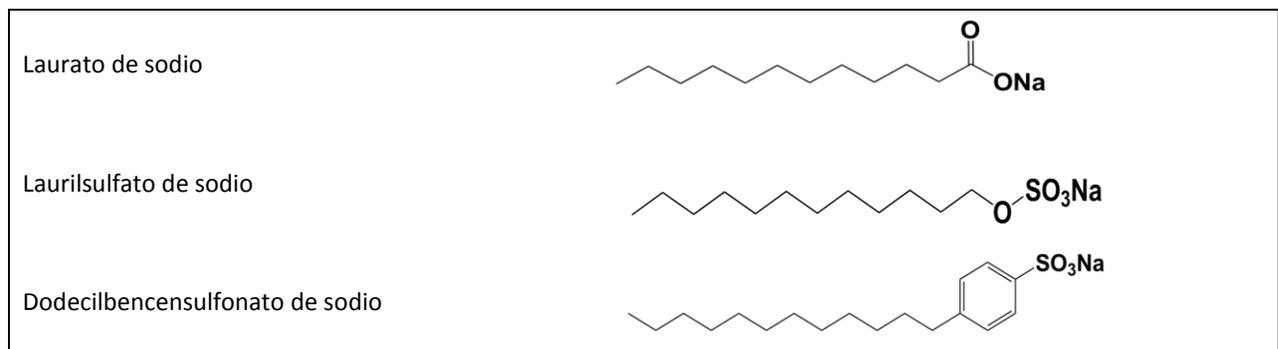


**Tabla 2.** Diferencias entre los segmentos hidrofóbicos de los surfactantes. \*Estas cadenas aparecen en algunos surfactantes empleados en la EMP. ▲ Las cadenas pueden ser lineales o ramificadas.

SEGMENTO HIDROFÓBICO	Estructura
Grupos alquilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$
Alquil-arílico ▲	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ 
α-olefinas	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}$
Alquilaril-α-olefinas*	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ 

#### 2.4.2.2 Surfactantes aniónicos

Los surfactantes aniónicos son especies químicas que cuentan con una cabeza polar con carga negativa, y pueden ser aniones carboxilato ( $\text{RCOO}^-$ ), sulfato ( $\text{ROSO}_3^-$ ) o sulfonato ( $\text{RSO}_3^-$ ), unidos a una cadena hidrofóbica. Ejemplos de surfactantes aniónicos son los jabones, como el laurato de sodio, detergentes, como el laurilsulfato de sodio y sulfonatos, como el dodecibencensulfonato de sodio, cuyas estructuras se muestran en el orden referido.<sup>23</sup> en la Figura 5.



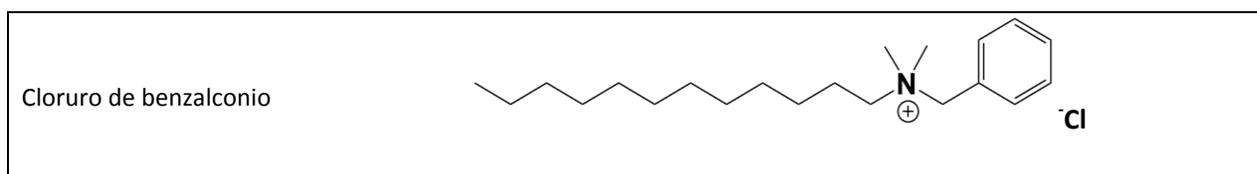
**Figura 5.** Ejemplos de estructuras de surfactantes aniónicos



Los surfactantes aniónicos tienen mayor uso en el ámbito doméstico. Por ejemplo, los jabones que son las sales sódicas o potásicas de ácidos grasos, se emplean en la lavandería; sin embargo, como ya se mencionó, pierden efectividad al entrar en contacto con agua dura que contiene iones divalentes o trivalentes, con lo cual se da la formación de sales insolubles, que precipitan<sup>24</sup> y a un pH menor a 2, los jabones se protonan, convirtiéndose en los ácidos grasos correspondientes. Por otra parte, los alquilsulfonatos son una buena opción, ya que las sales de ácidos sulfónicos no pierden actividad frente al agua dura, y tampoco se ven afectados por el aumento o disminución del pH y temperatura. Finalmente, los alquilsulfatos son los surfactantes más comunes, baratos y fáciles de preparar. El ejemplo clásico es el laurilsulfato de sodio, empleado como detergente por su elevada capacidad para formar micelas y arrastrar la grasa; sin embargo, este surfactante suele degradarse cuando se aumenta o disminuye la temperatura o el pH de manera drástica.<sup>25</sup>

#### 2.4.2.3. Surfactantes catiónicos

Los surfactantes catiónicos son especies químicas que cuentan con una cabeza polar con carga positiva, que puede ser un catión amonio ( $\text{RNH}_4^+$ ) y una cadena hidrofóbica. El cloruro de benzalconio (figura 6), empleado como tensoactivo y como agente antimicrobiano de superficie es un ejemplo clásico.<sup>23</sup>



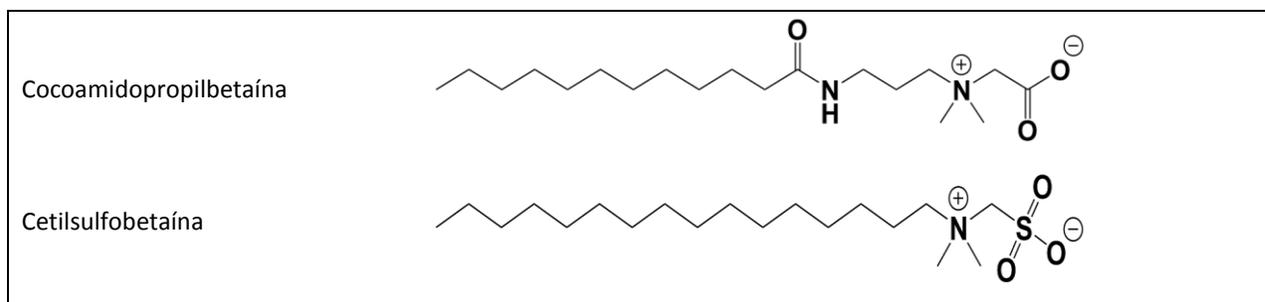
**Figura 6.** Estructura del cloruro de benzalconio

Los surfactantes cuaternarios de amonio también son empleados en el campo experimental en química orgánica, con la función de catalizadores de transferencia de fase, ejemplo de ellos es el bromuro de tetrabutilamonio (TBAB).<sup>23</sup>



#### 2.4.2.4 Surfactantes Zwitteriónicos

Los surfactantes conocidos como Zwitteriónicos son aquellos que presentan en la misma molécula una parte aniónica y otra parte catiónica, ejemplo de éstos son las sulfobetainas  $RN^+(CH_3)CH_2CH_2SO_3^-$  y las betaínas  $RN^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ . Son especies químicas sensibles a los cambios de pH, actuando como aniónicos a pH alto y como catiónicos a pH bajo.<sup>23</sup> Otro tipo de surfactantes zwitteriónicos son las carboxibetaínas. Como ejemplo se puede citar a la cocoamidopropilbetaína, que se emplea en la formulación de champú para bebés debido a que no provoca irritación de la piel. (Fig. 7)

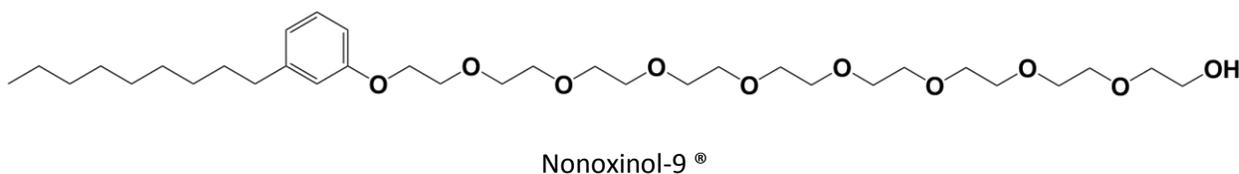


**Figura 7.** Estructura de dos surfactantes Zwitteriónicos.



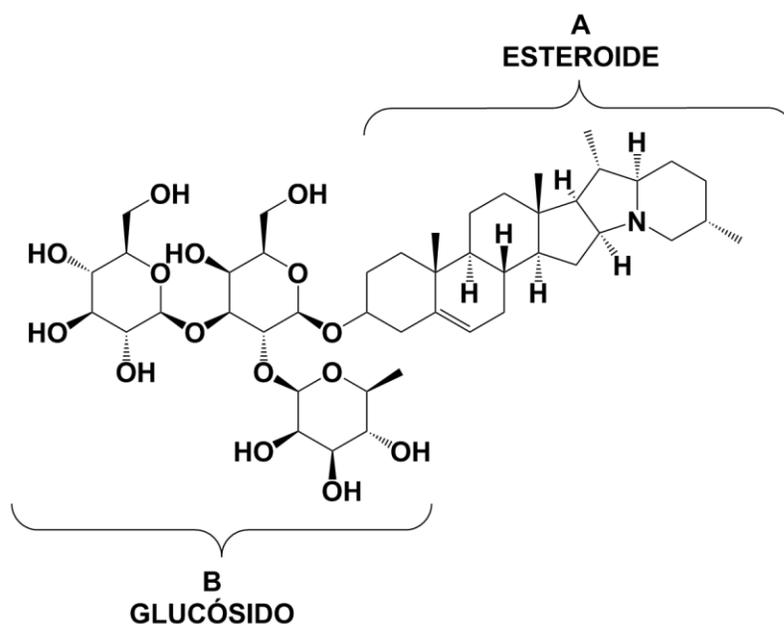
#### 2.4.2.5 Surfactantes no iónicos

Los surfactantes no iónicos son especies químicas que no presentan carga, pero presentan solubilidad en agua porque, a pesar de la presencia de cadenas de baja polaridad, como el polioxietileno, tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno de baja energía. Ejemplo de estos surfactantes es el nonoxinol-9 también conocido como N-9 patentado por *Ortho Pharmaceuticals™* que también es empleado como espermicida y lubricante de condones. N-9 es un producto que se puede encontrar como espermicida en presentación de óvulos y como lubricante en las marcas Durex® y Trojan®. Estos surfactantes son resistentes a aguas duras, a cationes metálicos polivalentes y a concentraciones altas de electrolitos. Son solubles en disolventes orgánicos, incluyendo hidrocarburos, y en agua.<sup>23</sup> (Fig. 8)



**Figura 8.** Estructura del Nonoxinol-9®, un surfactante carente de carga

Otro caso particular de surfactantes no iónicos, es el de las saponinas, que son glucósidos de esteroides o de terpenoides, cuyo poder surfactante está conformado por el carácter anfipático de la molécula, donde el segmento hidrofílico lo posee el fragmento glucosídico, mientras que el segmento lipofílico está dado por el fragmento esteroideal<sup>27</sup>. Las saponinas se pueden encontrar de manera natural en algunas plantas como la yuca, ginseng, la quinua, el barbasco, entre otras. En la figura 9 se muestra la estructura de la  $\alpha$ -solanina, presente en cantidades mínimas en las papas y los tomates inmaduros<sup>28</sup>. Por otra parte, esta especie química en concentraciones elevadas presenta características de alta toxicidad, por lo que también es empleada como bioplaguicida.<sup>29</sup>



**Figura 9.** Estructura de la  $\alpha$ -solanina contenida en las papas, el fragmento A con carácter lipofílico, el fragmento B con carácter hidrofílico debido a la formación de enlaces de hidrógeno de baja energía con las moléculas del agua.



## 2.5 Los surfactantes y la extracción mejorada de petróleo

En la recuperación mejorada de petróleo basada en surfactantes, el yacimiento se inunda bombeando agua con un pequeño porcentaje de surfactante que va del 0.3 al 1%. El surfactante vence las fuerzas capilares naturales mediante la disminución de la tensión interfacial (IFT por sus siglas en inglés) petróleo/agua hasta un nivel ultra bajo. Esto permite que las micelas en el yacimiento fluyan a través de los poros de la roca y se unan para formar un banco de petróleo limpio.<sup>30</sup>

De los cuatro tipos de surfactantes que existen en el mercado, en la EMP se prefiere emplear el aniónico, debido a que un yacimiento petrolero suele tener un pH alcalino; sin embargo los sulfatos comerciales se hidrolizan fácilmente en pH alcalino, lo cual, aunado a las altas temperaturas de los pozos, limita el empleo de este tipo de surfactantes en la recuperación mejorada de petróleo.<sup>8</sup> Debido a lo anterior, es deseable el empleo de surfactantes que no sean hidrolizables en las condiciones antes citadas. Los sulfonatos son una buena opción debido a que el enlace de carbono-azufre es resistente a la hidrólisis.

El campo de la síntesis de surfactantes *hechos a la medida*<sup>31</sup>, tiene altos niveles de secrecía, debido a que es un área potencialmente explotable y explorable, ya que las reservas petroleras a nivel mundial van en declive, por lo que se busca a toda costa extraer la mayor cantidad de crudo. La empresa petrolera Shell™, ya emplea la EMP en diversas fases; Repsol™ y Petrobras™ no se quedan atrás, y es que en la actualidad, la economía mundial se basa en gran parte en el *oro negro*. Es de vital importancia conocer las características del suelo del pozo, para así suministrar el surfactante adecuado que sea acorde a las condiciones particulares del yacimiento<sup>32</sup> como son:

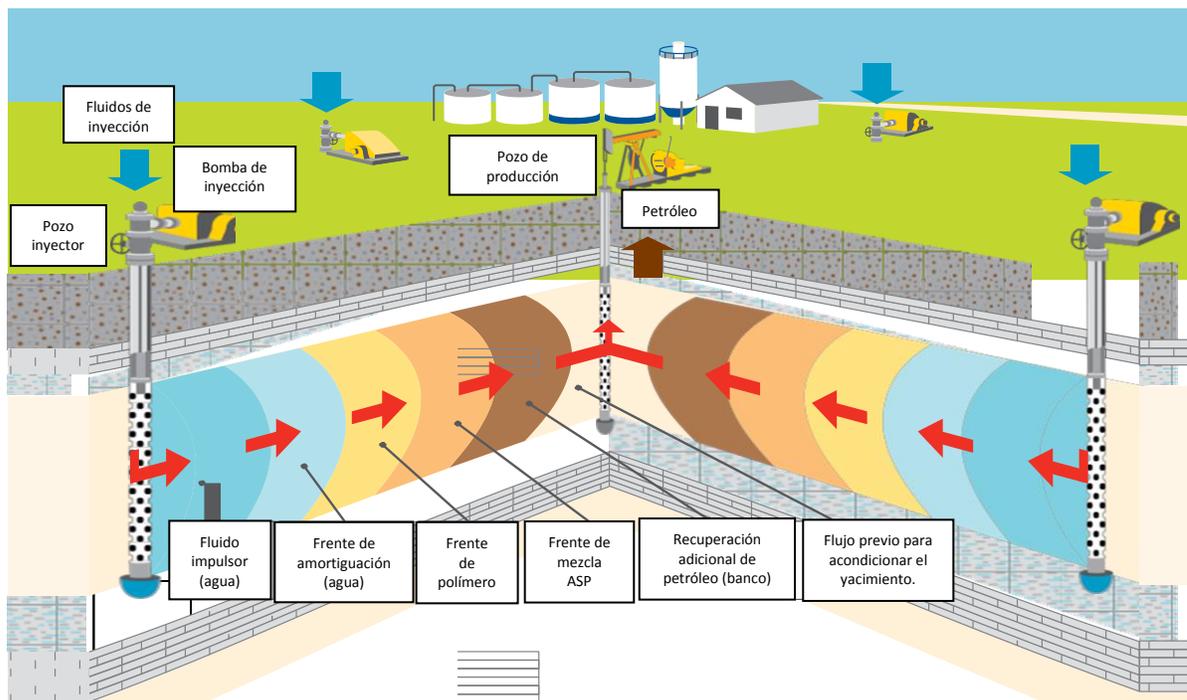
- Temperatura
- Dureza del agua
- Tipo de crudo



La selección de los surfactantes correctos es importante para evitar la formación de emulsiones viscosas que pueden impedir el transporte eficaz de la solución surfactante y del banco de petróleo a través del yacimiento.

Con frecuencia se añaden álcalis a la solución acuosa del surfactante para aumentar su eficiencia, ya que esto ayuda a reducir la adsorción del surfactante hacia las rocas. En el caso de crudos de elevada viscosidad, los álcalis generan jabones adicionales a través de la reacción con ácidos que existen naturalmente en el petróleo crudo. Usualmente, se añade un polímero soluble en agua, tal como la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) para aumentar la viscosidad de la fase acuosa y mejorar el control de la movilidad.

Generalmente se suele usar un frente de polímero, surfactante y álcali (ASP), seguido de otro de solución de polímero (impulsor) que actúa como un pistón para empujar el banco de petróleo a través del yacimiento hasta los pozos de producción.<sup>33</sup> (Imagen.2)



**Imagen 2.** Aplicación de EMP, combinación de métodos de polímero y mezcla ASP. Imagen propiedad de Shell Chemicals™ sólo para fines ilustrativos.<sup>33</sup>



Los surfactantes de diferente grupo funcional y tamaño de cadena pueden mezclarse para ajustarse a la salinidad de un yacimiento particular. Usualmente, se observan efectos sinérgicos cuando se combinan sulfonatos de olefina interna (IOS) con surfactantes del tipo de los sulfatos alcoxi alcohol (AAS).

Shell Chemicals™ cuenta con una línea de surfactantes citados en la tabla 3, que muestra las variantes entre productos.<sup>33</sup>

**Tabla 3.** Clasificación de surfactantes para EMP, propiedad de *Shell Chemicals™*

CLAVE	TIPO	LONGITUD DE CADENA	SALINIDAD APLICABLE	RANGO DE TEMPERATURA	TOLERANCIA A AGUA DURA
O242	IOS	C20-C24	Baja/Media	Ambiente a 200°C	Limitada
O332	IOS	C15-C18	Alta	Ambiente a 200°C	Limitada
O342	IOS	C19-C23	Media	Ambiente a 200°C	Limitada
O352	IOS	C24-C28	Baja	Ambiente a 200°C	Limitada
A771	AAS	C16-C17	Baja/Media	Ambiente a $\geq 60^\circ\text{C}$	Excelente
A031	AAS	C16-C17	Media/Alta	Ambiente a $\geq 60^\circ\text{C}$	Excelente
J771	AAS	C12-C13	Baja/Media	Ambiente a $\geq 60^\circ\text{C}$	Excelente
J11111	AAS	C12-C13	Baja/Media	Ambiente a $\geq 60^\circ\text{C}$	Excelente
J13131	AAS	C12-C13	Baja/Media	Ambiente a $\geq 60^\circ\text{C}$	Excelente
J031	AAS	C12-C13	Muy alta	Ambiente a $\geq 60^\circ\text{C}$	Excelente

Sin embargo *Shell Chemicals™* no es la única compañía que se dedica a la investigación/desarrollo y producción de surfactantes, ya que en el mercado existe una compañía más grande en este rubro, el gigante de los surfactantes llamado *Tiorco™*, líder mundial en el campo de la extracción mejorada de petróleo,<sup>34</sup> que en la información abierta al público, sólo se limita a representar los surfactantes que produce bajo claves, sin describir la estructura de los mismos. En resumen, todas las estructuras de los surfactantes se guardan con alta confidencialidad.



## 2.6 Diferencias de enlace entre sulfato y sulfonato

Como se describió anteriormente, los sulfatos de alquilo son especies químicas que tienden a hidrolizarse mucho más fácilmente que los sulfonatos en medios ácidos o alcalinos, en particular a alta temperatura y presión. Este hecho particular tiene fundamento en las diferencias de enlaces, por ejemplo entre un sulfato de alquilo y un sulfonato de alquilo, en el primero existe un enlace carbono-oxígeno, y en el segundo el enlace es carbono-azufre, cuyas características se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Enlaces C-O y C-S, valores de electronegatividad para cada átomo en el grupo funcional sulfato y sulfonato.<sup>35</sup>

SULFATO		SULFONATO	
ELECTRONEGATIVIDAD		ELECTRONEGATIVIDAD	
Carbono C	2.5	Carbono C	2.5
Oxígeno O	3.4	Azufre S	2.6

En la tabla 4, se puede observar lo siguiente:

En el sulfato, el oxígeno tiene una mayor electronegatividad respecto al carbono, por lo tanto tiende a atraer con mayor fuerza a los electrones hacia él, por esta razón el carbono adquiere una carga parcial positiva, aumentando el carácter electrofílico lo que lo hace susceptible a una reacción de sustitución nucleofílica.

Por otra parte, en el sulfonato existe el enlace carbono-azufre, y como los valores de electronegatividad entre ellos son muy semejantes (2.5 y 2.6 respectivamente en escala de Pauling)<sup>15</sup> dan lugar a un muy bajo carácter electrofílico al carbono enlazado al azufre, con lo que disminuye considerablemente la posibilidad de que se realice una reacción de sustitución o eliminación.

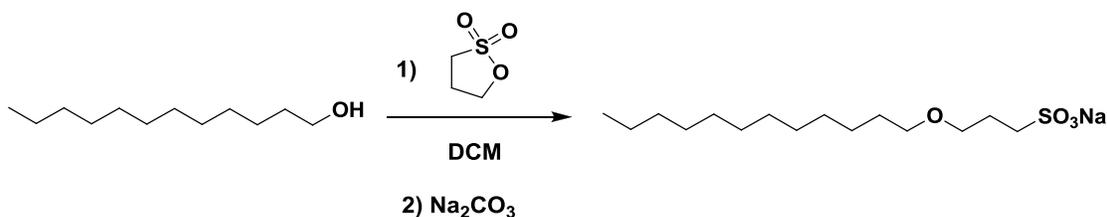


## 2.7 Síntesis de surfactantes no hidrolizables (de sulfonatos)

Si se quiere emplear un surfactante para la EMP, éste debe tener el carácter de no hidrolizable, aunado a otras diversas características, por lo que a continuación se citan algunos ejemplos de este tipo de compuestos, sin embargo se hace énfasis en que el segmento hidrofóbico puede variar.

### 2.7.1 Síntesis de 3-dodeciloxipropano-1-sulfonato por Hoffmann (1964)

En el año de 1964 Hoffmann<sup>36</sup> y colaboradores reportaron la síntesis de un surfactante aniónico del tipo de los sulfonatos con un rendimiento global del 49% como se muestra en el esquema 6



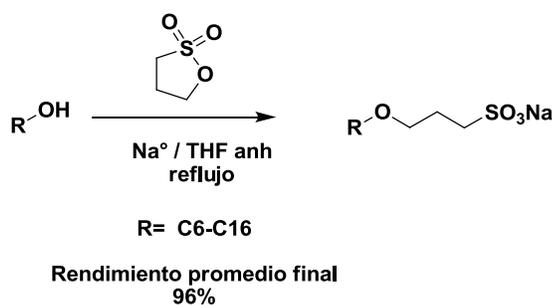
**Esquema 6.** Síntesis de Hoffman y colaboradores para preparación de un surfactante no hidrolizable.

La síntesis de surfactantes de Hoffman consiste en un método simple, sin embargo el rendimiento es muy bajo para ser dos pasos de reacción y sólo uno de ellos un paso crítico. Otro factor importante es que para la extensión de cadena se emplea un éster cíclico de azufre llamado Sultona que se caracteriza por ser potencialmente cancerígeno.



### 2.7.2 Síntesis de alquiloxypropanosulfonatos por Pugach (1980)

Para el año 1980, Pugach<sup>37</sup> y col. reportaron la síntesis de diversos surfactantes de alquiloxypropanosulfonato, con cadenas de 6 hasta 16 carbonos, sin embargo también emplean a la sultona como reactivo químico para la extensión de cadena<sup>37</sup>. El siguiente esquema representa esta síntesis, con un rendimiento promedio final de 96%. La única variante de este método es el empleo de sodio metálico para formar el alcóxido. (Esquema 7)



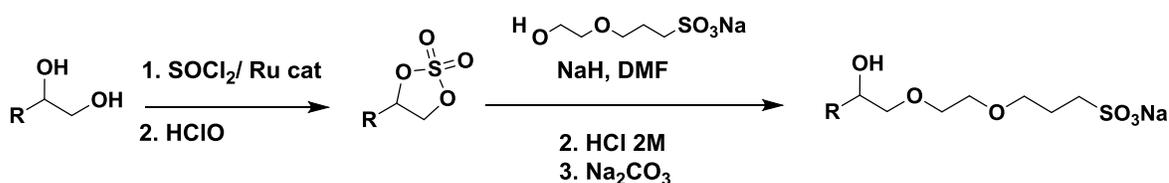
**Esquema 7.** Síntesis de Pugach para diversos surfactantes del orden de los sulfonatos

La desventaja de este método de síntesis es que se emplea el mismo reactivo carcinógeno que emplea Hoffmann y colaboradores para realizar la extensión de cadena.



### 2.7.3 Síntesis de hidroxipropanosulfonatos por Rist (2005)

Avanzando en la misma línea de investigación se encontró que en el año 2005, Rist y colaboradores reportan la síntesis de diversos surfactantes de cadena variable. Rist parte de los alcoholes correspondientes y los somete a tratamiento con cloruro de tionilo catalizado por rutenio, seguido de oxidación con HClO para formar los sulfatos cíclicos posteriormente en un medio fuertemente básico realiza la apertura del ciclo con otro alcohol previamente sulfonado y finalmente la hidrólisis para liberar al surfactante.<sup>38</sup>



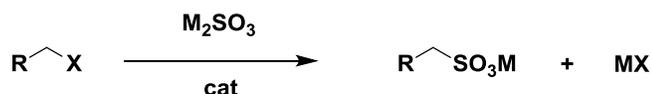
**Esquema 8.** Síntesis de Rist y colaboradores para la preparación de surfactantes sulfonatos<sup>38</sup>.

La ventaja de utilizar el método de síntesis de Rist en la síntesis de sulfonatos, es que se evita el empleo de la sultona para la extensión de cadena. Por otro lado, en escala de laboratorio el uso de hidruro de sodio es aceptado, sin embargo en una escala industrial es un inconveniente ya que se generarían grandes cantidades de hidrógeno que es un gas altamente inflamable y explosivo. Por otra parte, se necesitan grandes cantidades de DMF (relación 1:20) para realizar la reacción, lo cual es otro punto en contra para ser llevado a la escala industrial.

Finalmente en la revisión bibliográfica se encontró que en la mayoría de los métodos de síntesis parten de alcoholes puros; Hoffman emplea el alcohol láurico, mientras que los otros autores realizaron pruebas con alcoholes puros que van desde los 6 carbonos, hasta los de 16 carbonos.<sup>38</sup>



Otro método para preparar sulfonatos es mediante la reacción de Strecker, donde se emplean halogenuros de alquilo con sulfitos, generalmente de sodio y yoduro como catalizador. Este método presenta la ventaja de que es una ruta muy corta, y fue presentado por primera vez en el año 1868 por Adolph Strecker<sup>19,56</sup>. En la actualidad existen mejores métodos, aunque hoy en día, sólo se suele emplear a nivel laboratorio o con fines de investigación.



**DONDE:**

**X= Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>**

**M= Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>**

**cat= I<sup>-</sup>**

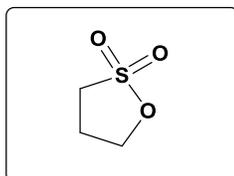
**Esquema 9.** Síntesis de Strecker para preparar sulfonatos.

La reacción de Strecker entre un haloalcano y el anión sulfito permite introducir un grupo sulfónico sobre una cadena alifática mediante el mecanismo de reacción de sustitución nucleofílica de segundo orden. Esta reacción permite sulfonar haloalcanos con cadenas de polióxido de etileno o con grupos éster.



## 2.8 La sultona y su alta toxicidad

La 1,3-propanosultona es un agente alquilante potencialmente genotóxico y cancerígeno. En ratas, induce tumores locales y sistémicos en múltiples sitios diana. Los tumores sistémicos preponderantes se producen en el sistema nervioso central, especialmente gliomas. Otras localizaciones incluyen la glándula mamaria, intestino, sistema hematopoyético y los riñones. En la industria química alemana, la 1,3-propanosultona había sido fabricada y utilizada en cantidades limitadas en los años 1950 y 1960, hasta que en 1970 se documentó que personas en contacto con el compuesto, habían desarrollado algún tipo de desorden genético a nivel celular. No obstante, el número exacto es desconocido, y se limitó la información pública<sup>39</sup>. La historia clínica de algunos casos fue retomada para el estudio de gliomas cerebrales, que son los principales tumores sistémicos inducidos por la 1,3-propanosultona. Se registraron tres neoplasias intestinales entre los casos observados. También cabe destacar un caso de un carcinoma de duodeno, normalmente una malignidad humana rara. Se observaron neoplasias linfáticas y hematopoyéticos de diferente naturaleza, y no hubo un solo caso de carcinoma de células renales. Estos tumores malignos observados dentro de un grupo de personas expuestas a la 1,3-propanosultona aparecen sorprendentemente consistentes con la expectativa de los estudios en animales disponibles. Los actuales estudios de caso señalan los tiempos de latencia largos (hasta 30 a 40 años o más) después de períodos limitados de exposición en el pasado. En la figura 10 se muestra su estructura química.<sup>40</sup>



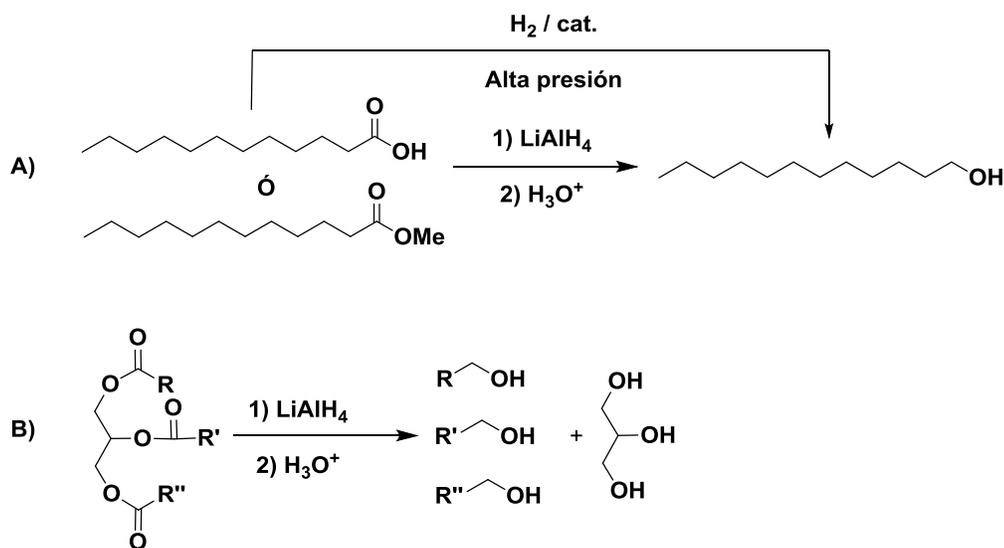
**Figura 10.** Estructura química de 1,3-propanosultona, nombre común: Sultona.



## 2.9 El aceite de coco como materia prima, situación actual en México y sus usos.

Los alcoholes de cadena larga se obtienen habitualmente a partir de los ácidos grasos correspondientes, y éstos a su vez se obtienen de aceites vegetales o grasas animales. Un ácido graso cuenta con una cadena que va desde 4 hasta 28 átomos de carbono. Comúnmente, los ácidos grasos son lineales.<sup>41</sup>

El aceite de coco presenta ácidos grasos de C8 a C18, adecuados como materias primas para la preparación de los correspondientes alcoholes, por reducción de los ácidos. Sin embargo, en los aceites vegetales los ácidos grasos se encuentran en forma de triglicéridos. Una forma de obtener los alcoholes grasos es mediante la hidrogenación catalítica ya sea de los ácidos grasos o sus correspondientes ésteres metílicos a alta presión, o bien empleando agentes reductores fuertes como el hidruro de litio y aluminio directamente sobre los triglicéridos. (Esquema 10)



**Esquema 10.** En el apartado A se muestran los dos caminos de reducción de los ácidos grasos o ésteres metílicos hacia alcoholes primarios, en el apartado B muestra la reducción de un triglicérido con un agente reductor fuerte que proporciona 3 equivalentes de alcohol primario.



El aceite de coco puede ser extraído mediante prensado en frío o por extracción con disolventes y posterior concentración. El principal ácido graso presente en el aceite de coco es el láurico, de doce carbonos, como se puede observar en la tabla 5.<sup>42</sup>

**Tabla 5.** Muestra la composición del aceite de coco,<sup>42</sup> en el apartado de cadena el numeral izquierdo refiere al número de carbonos de la cadena alifática y el numeral derecho hace referencia al número de insaturaciones existentes.

ACEITE DE COCO		
ÁCIDO GRASO	TAMAÑO DE CADENA	PORCENTAJE
Caprílico	8:0	6.601
Cáprico	10:0	5.071
Láurico	12:0	46.458
Mirístico	14:0	20.572
Palmítico	16:0	9.161
Esteárico	18:0	2.936
Oleico	18:1	7.211
Linoleico	18:2	1.648
Linolénico	18:3	0.0
Araquídico	20:0	0.0

Por otra parte, la producción de coco en México, en particular en el estado de Guerrero, es muy importante, de manera que en los últimos años 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 cuando mostró un crecimiento acelerado, convirtiéndose en un importante motor de la economía de las regiones costeras, tanto del Pacífico como del Golfo.<sup>43</sup>



Un ejemplo de esta situación lo constituye el estado de Guerrero, donde la palma de coco se ubica como el segundo cultivo de mayor importancia económica en esa entidad, apenas por abajo del maíz.

### **2.9.1 Papel de la copra en la industria aceitera en México.**

La industria mexicana de aceites y grasas contribuye con el 1% del PIB de toda la industria manufacturera. Según la Asociación Nacional de Industriales de Aceites y Mantecas A.C. (ANIAME), para el año 2000 la industria aceitera mexicana aportó \$3,133 millones de pesos al PIB de la rama de alimentos y tabaco, lo que significó una participación de 4.2%. La mayoría de las empresas que componen este sector se consideran entre grandes y medianas. La industria se divide en tres áreas: a) La industria molinera que obtiene aceite y pasta a partir de la molienda; b) La industria integrada, que muele, refina e hidrogena los aceites crudos para obtener el producto terminado; c) la industria que sólo realiza el proceso de refinación e hidrogenación.<sup>43</sup> La industria aceitera se localiza en 19 estados. Su producción cubre el 64% del consumo nacional de aceites, el 74% del consumo de aceites y grasa vegetal, así como el 90% del consumo también nacional de pastas proteínicas. Se orienta fundamentalmente al mercado interno. Se estima que el consumo de aceite en botella representa el 60% del total nacional, mientras que el 40% corresponde al consumo industrial de diversas ramas como: la panificación, conservas alimenticias, lácteos, cadenas de comida rápida, hoteles, la jabonera y la de cosméticos entre otras.<sup>44</sup>



### **3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**



Después de agotar un pozo petrolero mediante la extracción primaria y secundaria, se recurre a procesos de extracción mejorada. En uno de los métodos se suelen utilizar surfactantes en mezcla; sin embargo, se deben tener en cuenta las características particulares del pozo ya que la temperatura interna va desde los 70°C hasta los 110°C con un pH generalmente alcalino por los mantos de carbonatos de sodio, potasio, calcio entre otros, sin embargo también existen pozos con pH ácido debido a las altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno.

El laurilsulfato de sodio (LSS) es uno de los principales surfactantes comerciales a nivel mundial; sin embargo, su poder tensoactivo y funcional se limita a temperaturas inferiores a los 80°C y pH entre 6-8<sup>45</sup>. Cuando el LSS se somete a una temperatura superior a 80°C en un medio ácido, se lleva a cabo una hidrólisis y se obtiene el alcohol láurico (Esquema 11).



**Esquema 11.** Hidrólisis del laurilsulfato de sodio

Por esta razón es de gran interés sintetizar un surfactante con características similares al LSS, con el fin de emular sus propiedades tensoactivas, pero con la particularidad de que no sea hidrolizable en las condiciones drásticas de presión y temperatura habituales en los pozos petroleros. Un candidato apropiado podría ser un sulfonato de la misma cadena hidrocarbonada.

En este trabajo se propone sintetizar el surfactante 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato a partir de alcohol láurico como ruta modelo y aplicar este procedimiento para la preparación de la mezcla de surfactantes 3-alcoxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato a partir del aceite de coco.



## 4. OBJETIVOS



#### **4.1 Objetivo general**

Desarrollar un proceso de síntesis del 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato a partir de alcohol láurico y aplicar este procedimiento para la preparación de la mezcla de surfactantes 3-alcoxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato a partir de la mezcla de alcoholes obtenidos por reducción del aceite de coco.

#### **4.2 Objetivos particulares**

1. Desarrollar una ruta de síntesis eficiente del 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato a partir de alcohol láurico comercial.
2. Desarrollar un método eficiente para la preparación de biodiesel de coco para emplearlo como potencial materia prima para la obtención de alcoholes grasos.
3. Desarrollar un método eficiente de reducción del aceite de coco a la mezcla de alcoholes grasos.



## 5. HIPÓTESIS



Es factible transformar alcohol láurico en 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato para emplearlo como surfactante no hidrolizable y aplicar esta metodología en la preparación de las mezclas de 3-alcoxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato a partir de la mezcla de los alcoholes grasos derivados del aceite de coco.



## 6. MATERIAL Y MÉTODOS



## 6.1 Metodología

- Se empleó aceite de coco extraído mediante el método de *expander* que es la compresión directa en frío. El lote fue donado por el Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, *campus* Cuernavaca. Los reactivos y materias primas fueron adquiridos de Aldrich®.
- Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa delgada, empleando gel de sílice sobre placas de aluminio para CCD de la marca Macherey-Nagel® tipo Alugram Xtra SIL G/UV<sub>254</sub>; los reveladores que se utilizaron fueron: ácido fosfomolibdico en metanol-agua, ácido sulfúrico en metanol-agua, radiación ultravioleta 254/366 nm y vapor de yodo.
- Para la purificación en columna de cromatografía se empleó como fase estacionaria gel de sílice flash (malla 230 – 400).
- Los puntos de fusión se determinaron por triplicado en un equipo de inmersión térmica Büchi SMP-20.
- La tensión superficial se determinó en un tensiómetro de lámina de platino Krüss K-100.
- La concentración micelar crítica fue determinada en un espectrofotómetro Hitachi 504-B de doble haz.
- Los espectros de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C fueron obtenidos en un espectrómetro Varian Mercury a 200 MHz en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Se utilizaron como disolventes CDCl<sub>3</sub>, D<sub>2</sub>O y CD<sub>3</sub>OD; TMS como referencia interna. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se reportan en partes por millón (ppm) a partir del TMS y la constante de acoplamiento (*J*) en Hertz. Para indicar la multiplicidad de las señales en RMN <sup>1</sup>H, se utilizan las abreviaturas: (s) simple, (d) doble, (t) triple, (q) cuádruple, (m) múltiple y (brs) para señales anchas.
- Los espectros de masas fueron realizados en un espectrómetro de masas de alta resolución Jeol JMS700 utilizando como técnica la ionización electrospray (ESI)



## 6.2 Materiales

### 6.2.1 Reactivos y materias primas

- Aceite crudo de coco
- Etearato de trifluoruro de boro \*
- Hidróxido de potasio\*
- Metanol \*\*
- Epiclorohidrina\*
- Bisulfito de sodio\*\*
- Sulfato de sodio\*
- Borohidruro de sodio\*
- Agua destilada
- Sílice Flash\*\*\*
- Laurilsulfato de sodio\*\*
- Dodecanol\*
- Cloruro de sodio\*
- Cloruro de Zinc\*

\*Grado Analítico Aldrich

\*\*Grado Reactivo Aldrich

\*\*\*Pureza  $\geq 99.9\%$

### 6.2.2 Disolventes grado técnico sometidos al proceso de destilación fraccionada

- Heptano  $\Delta$
- Metiliterbutileter  $\Delta$
- Acetato de Etilo  $\Delta$
- Agua  $\Delta$
- Metanol  $\Delta$
- Tetrahidrofurano  $\Delta\Delta$

Destilado  $\Delta$

Anhidro  $\Delta\Delta$



### 6.2.3 Cristalería

- Matraces bola de tres bocas
- Embudos de adición
- Refrigerante de serpentín
- Tapones
- Trampas de humedad
- Trampa para rotavapor
- Matraces kitazato
- Matraces Erlenmeyer
- Matraces bola de una boca
- Cabeza de destilación
- Cola de destilación
- Adaptador para termómetro
- Columna de fraccionamiento
- Columnas para cromatografía
- Cámaras de elución
- Frascos con sello hermético
- Viales para resonancia
- Reductores
- Embudos de tallo corto y largo
- Embudos de separación
- Vasos de precipitados
- Probetas, pipetas

### 6.2.4 Materiales y equipos

- Parrilla de calentamiento y agitación
- Rotavapor
- Celda para baño térmico
- Reactor de alta presión
- Termopar
- Tensiómetro
- Agitadores magnéticos
- Aceite de silicón para baño
- Termómetro de mercurio
- Bomba de vacío
- Manguera de látex para vacío
- Manguera de látex para agua
- Aspersor
- Campana de extracción
- Lámpara de luz UV
- Cámara para lámpara UV
- Papel filtro
- Estufa de vacío
- Espectrofotómetro
- Balanza Analítica Ohaus
- Aparato Fisher Johns
- Manómetro

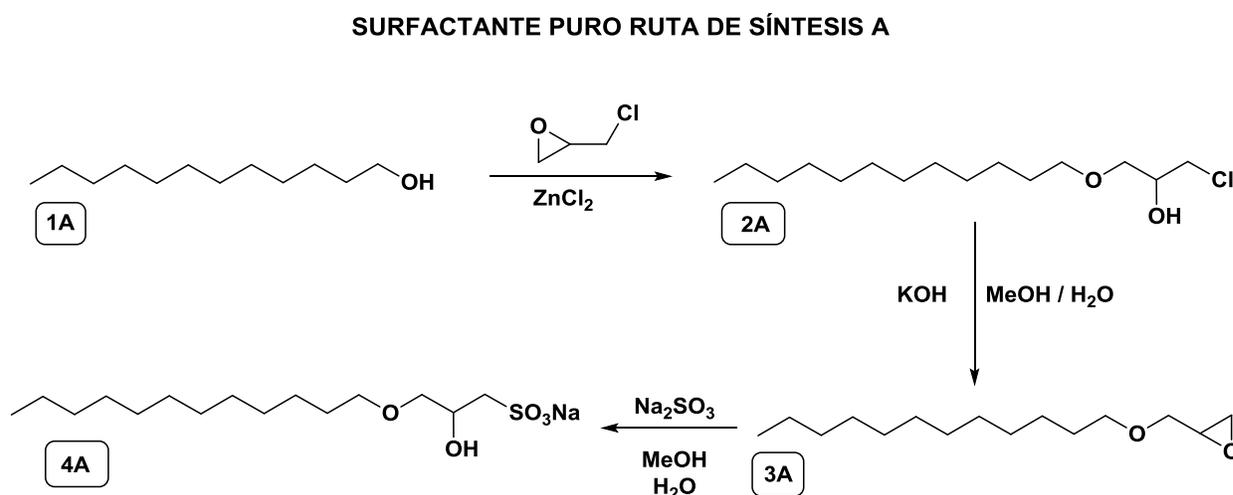


## **7. PARTE EXPERIMENTAL**



### 7.1 Esquema general de síntesis

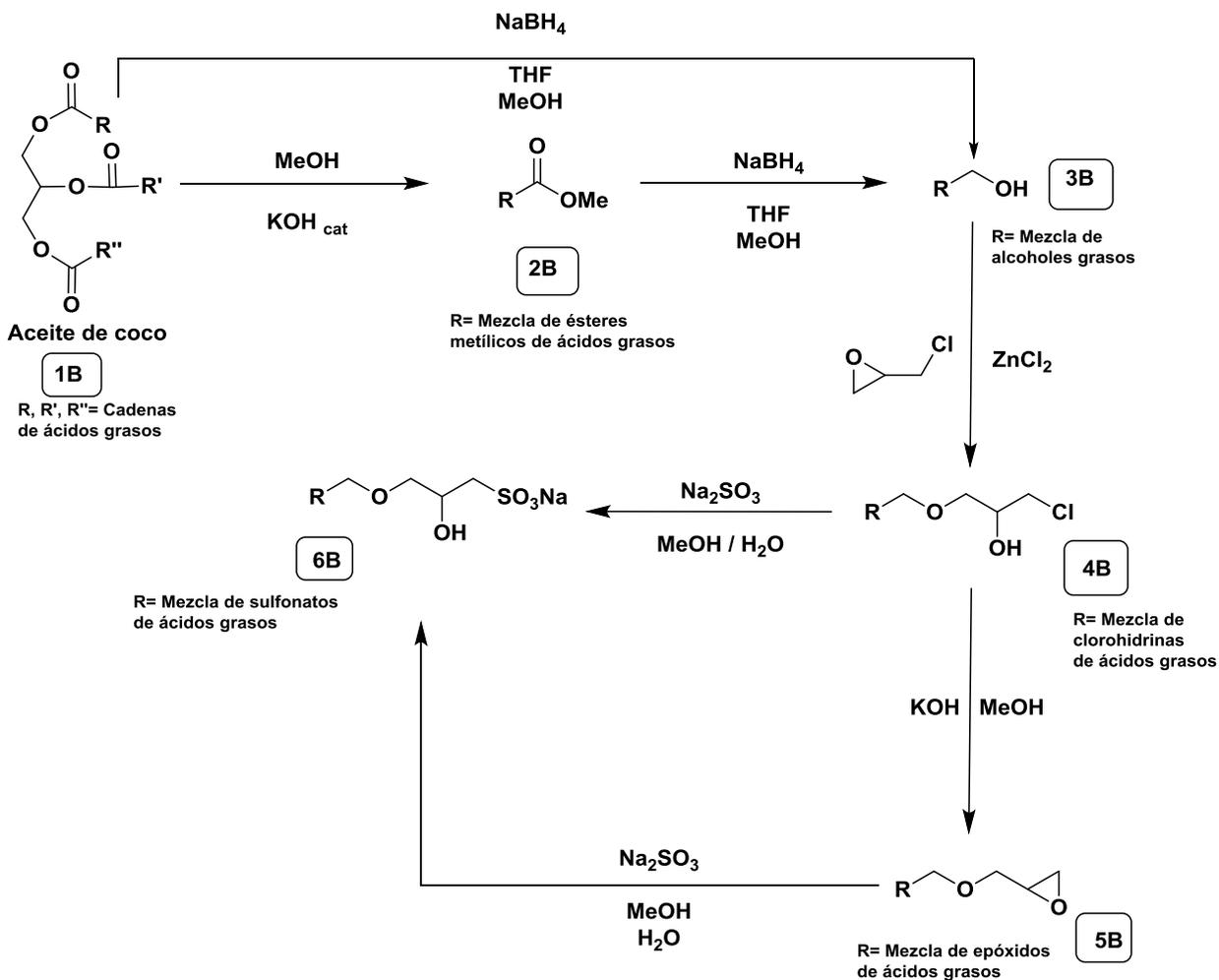
En este trabajo se realizó la síntesis de un 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato a partir de dodecanol, y esta metodología se adaptó para la síntesis de la mezcla de surfactantes a partir de aceite de coco. En el esquema 12 se muestra la ruta empleada para el surfactante puro y en el esquema 12.1 se hace referencia a la ruta para obtener la mezcla de surfactantes a partir del aceite de coco.



**Esquema 12.** Rutas de síntesis para la obtención del surfactante puro.



MEZCLA DE SURFACTANTES RUTA DE SÍNTESIS B

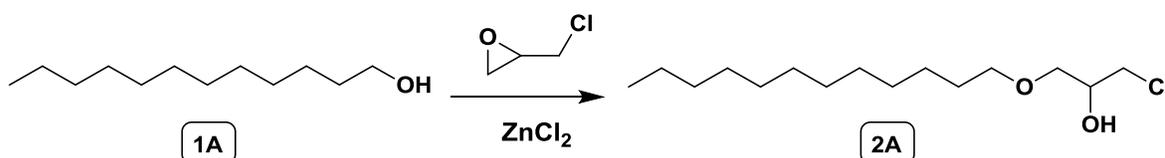


Esquema 12.1 Ruta de síntesis para la obtención de la mezcla de surfactantes.



## RUTA DE SÍNTESIS A, SURFACTANTE PURO

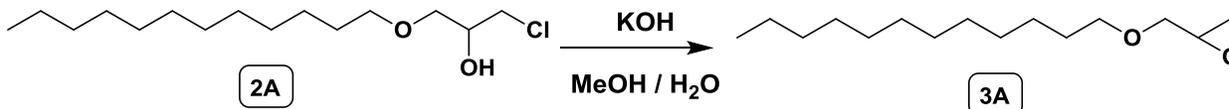
### 7.2 1-cloro-3-dodeciloxipropan-2-ol (2A)



En un matraz balón de tres bocas de 250 mL provisto de agitación magnética, termómetro, embudo de adición, se colocaron 10 g (53.668 mmol) de dodecanol (**1A**) con 160.93 mg (1.18 mmol) de ZnCl<sub>2</sub> y se calentó a 60°C durante 10 minutos. Se adicionaron por goteo durante 1.5 horas 4.96 g (53.664 mmol) de epiclorohidrina, cuidando que la temperatura no excediera los 70°C. Una vez terminada la adición se mantuvo a 65°C durante cuatro horas, se verificó el avance de la reacción por CCD (heptano-AcOEt 80:20; corrida dos veces y revelada con ácido fosfomolibdico), se purificaron por cromatografía en columna (heptano-AcOEt 90:10) y se obtuvieron 14 g de producto. El rendimiento se reporta en la tabla 6.



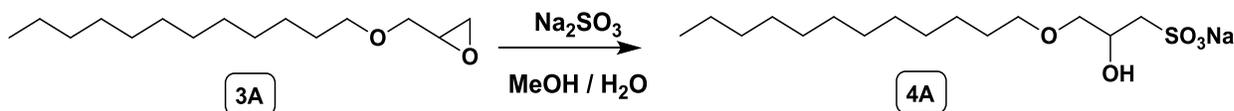
### 7.3 2-dodeciloximetiloxirano (**3A**)



En un matraz balón de 100 mL de tres bocas provisto de baño de hielo, embudo de adición y agitación magnética se colocaron 13 g (46.72 mmol) de clorohidrina **2A** y se adicionaron lentamente 18 mL de una solución 1.36 M de KOH/MeOH, se agitó 10 minutos, posteriormente se retiró del baño para alcanzar la temperatura ambiente y se dejó con agitación durante 6 horas. Se realizó CCD (heptano-AcOEt 80:20) corrida dos veces y revelada con ácido sulfúrico en agua-metanol, se ajustó a pH neutro con 450  $\mu$ L de AcOH glacial. La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación y se adicionaron 45 mL de agua y se extrajo con heptano (3 x 15 mL), se descartó la fase acuosa y la fase orgánica se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se concentró en el rotavapor, se purificó por cromatografía en columna (heptano-AcOEt 95:5) y se obtuvieron 9.4 g (38.77 mmol) de producto **3A**. Rendimiento se reporta en la tabla 6



#### 7.4 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato (4A)

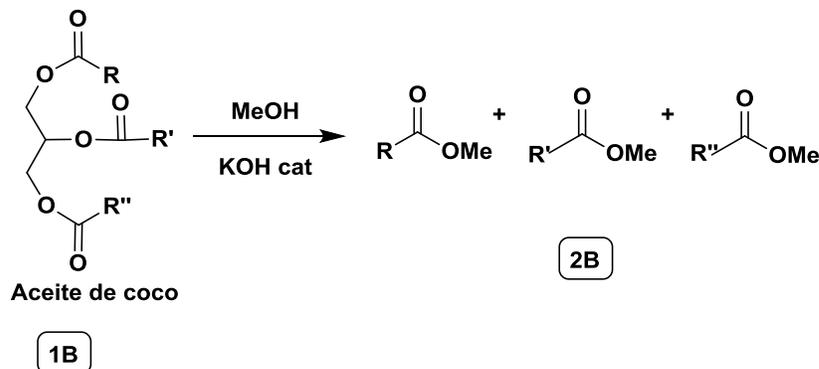


En un matraz Erlenmeyer de 500 mL se colocaron 2.6 g (20.63 mmol) de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y se disolvieron con 120 mL de agua, se adicionaron 180 mL de MeOH, obteniendo una solución turbia. Esta solución se colocó en un reactor de alta presión con agitación vigorosa, y se adicionaron 5 g (20.63 mmol) del epóxido **3A**, se cerró el reactor y se calentó a  $95^\circ\text{C}$  durante cuatro horas, se enfrió a temperatura ambiente y se realizó CCD (Heptano-AcOEt 80:20 dos veces) y se reveló con ácido fosfomolibdico, posteriormente se llevó el reactor sobre un baño de hielo durante dos horas y se filtró al vacío, el sólido obtenido se lavó con MeOH frío, se secó en la estufa de vacío a  $45^\circ\text{C}$  durante 4 horas y se obtuvieron 6.35 g (18.32 mmol) del sulfonato **4A** Rendimiento se reporta en la tabla 6



## RUTA DE SÍNTESIS B, MEZCLA DE SURFACTANTES

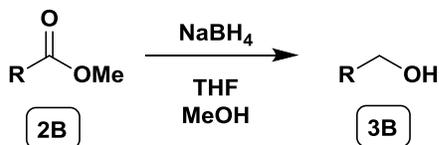
### 7.5 Mezcla de ésteres metílicos del aceite de coco (2B)



En un matraz balón de tres bocas de 250 mL provisto de agitación magnética, refrigerante de agua, se colocaron 50 g (77.12 mmol) de aceite de coco (1B) y se calentaron a 80°C durante 15 minutos; posteriormente, se adicionaron lentamente (40 minutos) 20 mL de una solución metanólica de hidróxido de potasio 0.673 M. La mezcla se calentó a reflujo por 1.5 horas y se verificó el término de reacción por CCD, Heptano-AcOEt (90:10). La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación y se decantó el glicerol, se lavó con solución de NH<sub>4</sub>Cl al 10% p/v (3 x 20 mL), se adicionaron 50 mL de heptano y se lavó con agua (2 X 30 mL). Se descartó la fase acuosa y la fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se concentró a presión reducida, obteniendo 43.5 g de producto crudo 2B.



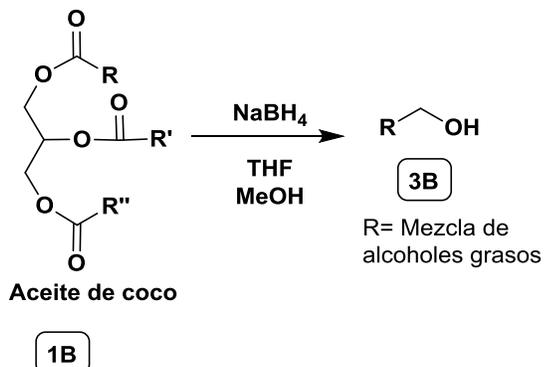
## 7.6 Mezcla de alcoholes del coco (3B)



En un matraz balón de tres bocas de 500 mL provisto de agitación magnética, termómetro, refrigerante de agua y embudo de adición, se colocaron 40 g de mezcla de ésteres metílicos (**2B**) y 5.7 g (150.67 mmol) de NaBH<sub>4</sub>, posteriormente se adicionaron 200 mL de THF, se calentó la mezcla a 50°C durante 10 minutos y se adicionaron 54 mL de MeOH por goteo durante dos horas. Al término de la adición se dejó en calentamiento a 50°C durante 1.5 horas y se realizó CCD (Heptano-AcOEt 90:10) revelada con yodo para verificar el consumo de los ésteres metílicos, posteriormente se realizó otra placa CCD en fase Heptano-AcOEt (80:20) corrida dos veces y revelada con ácido fosfomolibdico para verificar la formación de mezcla de alcoholes. Se adicionaron 250 mL de solución al 10% de NH<sub>4</sub>Cl y se agitó durante 30 minutos. La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación y se extrajo con AcOEt (2 x 150 mL), se descartó la fase acuosa y la fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se concentró a presión reducida y se obtuvieron 36.4 g de producto crudo **3B**.



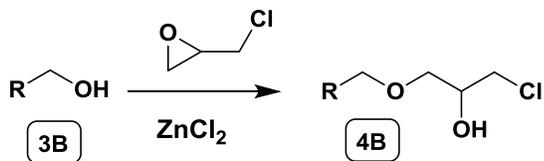
### 7.7 Mezcla de alcoholes del coco por ruta alterna (3B')



En un matraz balón de tres bocas de 1L provisto de agitación magnética, termómetro, refrigerante de agua y embudo de adición, se colocaron 50 g de aceite de coco expander (**1B**) más 300 mL de THF nuevo y se adicionaron 15.7 g (415.01 mmol) de  $\text{NaBH}_4$ , se calentó a  $50^\circ\text{C}$  durante 10 minutos, posteriormente se adicionaron 130 mL de metanol por goteo durante dos horas y una vez terminada la adición, se llevó a reflujo durante dos horas. Se realizó CCD en fase heptano-acetato de etilo (90:10) revelada con yodo, verificando el consumo total del aceite de coco. Por otra parte, se realizó otra placa en fase heptano-AcOEt (80:20) corrida dos veces y revelada con ácido fosfomolibdico, para verificar la reducción hacia los alcoholes. Se concentró a presión reducida y se adicionaron 100 mL de solución de HCl 0.5 N, se transfirió a un embudo de separación y se extrajo con heptano (3 x 30 mL), la fase acuosa se descartó y la fase orgánica se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se concentró obteniendo 46.5 g de producto crudo **3B'**.



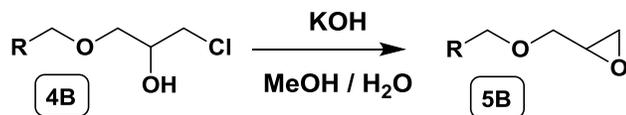
### 7.8 1-alcoxi-3-cloropropan-2-ol (4B)



En un matraz balón de tres bocas de 250 mL provisto de agitación magnética, termómetro, embudo de adición, se colocaron 30 g (aprox. 195 mmoles) de mezcla de alcoholes (**3B**) con 482.8 mg (3.5 mmol) de  $ZnCl_2$  y se calentó a 60°C durante 10 minutos. Se adicionaron 17.88 g (193.2 mmol) de epiclorohidrina durante 1.5 horas, cuidando que la temperatura no excediera los 70°C. Una vez terminada la adición se dejó a 65°C durante cuatro horas, verificando el avance de la reacción por CCD (Heptano-AcOEt 80:20) corrida dos veces y revelada con ácido fosfomolibdico. Se obtuvieron 46 g de mezcla cruda de reacción **4B**



### 7.9 2-alcóximetiloxirano (5B)

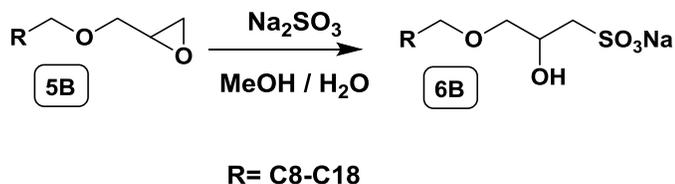


R= C8-C18

El matraz de la reacción anterior se colocó en un baño de hielo y se adicionó lentamente 50 mL de una solución 1.36 M de KOH/MeOH, se agitó durante 10 minutos, se retiró del baño para alcanzar la temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 6 horas. Se realizó placa de CCD (heptano-AcOEt 80:20), se ajustó a pH neutro con 1.8 mL de AcOH glacial, verificado por potenciómetro. La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación, se adicionaron 180 mL de agua y se extrajo con heptano (3 x 60 mL), la fase orgánica se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentró a presión reducida, obteniendo 37.9 g de mezcla cruda de reacción (**5B**) que se empleó sin purificación previa para la reacción de obtención de sulfonatos.



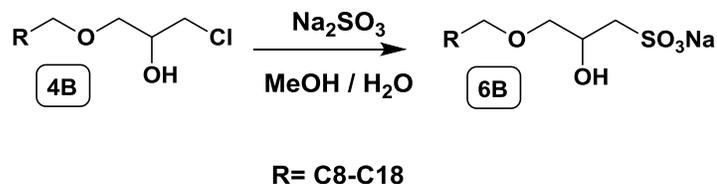
### 7.10 3-alcoxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato (6B)



En un matraz Erlenmeyer de 1 L se colocaron 5.19 g (41.17 mmol) de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y se disolvieron con 240 mL de agua, a esta solución se adicionaron 360 mL de MeOH, obteniendo una solución turbia. Esta solución se colocó en un reactor de alta presión con agitación vigorosa, y se adicionaron 10 g de mezcla de epóxidos (**5B**), se cerró el reactor y se calentó a  $95^\circ\text{C}$  durante cuatro horas, se enfrió a temperatura ambiente y se realizó CCD (Heptano-AcOEt 80:20 dos veces) revelando con ácido fosfomolibdico, posteriormente se llevó el reactor a baño de hielo durante dos horas y se filtró al vacío. El sólido obtenido se secó en la estufa de vacío a  $45^\circ\text{C}$  durante 4 horas y se obtuvieron 4.83 g de mezcla de sulfonatos (**6B**). Rendimiento se reporta en la tabla 6.



### 7.11 3-alcoxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato, ruta alterna (6B')



En un matraz Erlenmeyer de 1 L se colocaron 9.02 g (71.56 mmol) de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y se disolvieron con 220 mL de agua; se adicionaron 330 mL de MeOH, obteniendo una solución turbia. Esta solución se colocó en un reactor de alta presión con agitación vigorosa, y se adicionaron 10 g de mezcla de clorohidrinas (**4B**), se cerró el reactor y se calentó a  $95^\circ\text{C}$  durante cuatro horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se realizó CCD (Heptano-AcOEt 80:20 dos veces) revelando con ácido fosfomolibdico, posteriormente se llevó el reactor a un baño de hielo durante dos horas, se filtró al vacío y se lavó con agua fría, el sólido obtenido se secó en la estufa de vacío a  $45^\circ\text{C}$  durante 4 horas obteniendo 4.16 g de mezcla de sulfonatos (**6B'**). Rendimiento se reporta en la tabla 6.



### 7.12 Determinación de la concentración micelar crítica por espectrometría UV-VIS

Para la determinación, se empleó una variante del método descrito por Nasiru T. y colaboradores,<sup>46</sup> donde se utiliza el surfactante al que se le desea determinar la concentración micelar crítica (CMC), una solución de colorante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) en pentanos y soluciones de cloruro de sodio, cloruro de níquel, cloruro férrico, entre otras. Para este caso particular, se empleó laurilsulfato de sodio como referencia, agua como blanco, surfactantes de coco, de alcohol láurico, azul de bromofenol como colorante.

Los cambios en la CMC refieren a la medición de la absorbancia de la mezcla colorante-surfactante y se da en función a la concentración de surfactante, lo que permite determinar cuantitativamente la CMC de cada muestra a determinar. Específicamente, en concentraciones por debajo de la CMC, la absorción es extremadamente baja. Sin embargo, cuando la CMC es la ideal, se da un aumento repentino en absorbancia.

Por encima de la CMC, la absorbancia de la solución aumenta linealmente con la concentración creciente. La CMC se produce en la concentración donde las dos líneas se cruzan, o cuando la línea de absorción plana comienza a aumentar.

Se prepararon 100 mL de una solución de azul de bromofenol  $1.6 \times 10^{-3}$  M en etanol al 96°, soluciones de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 ppm de LSS y otras diez a las mismas concentraciones, pero de mezcla de surfactantes, todas éstas en agua.



## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



## 8.1 Tabla con los resultados y rendimientos obtenidos

**Tabla 6.** Tabla de rendimientos de los compuestos obtenidos, puntos de fusión y apariencia.

Compuesto	Apariencia	Punto de fusión	Rendimiento	Página
1 A	Sólido blanco	22°C	N.A.	59
2 A	Líquido transparente	n.d.	93.5%	59
3 A	Líquido transparente	n.d.	83%	60
4 A	Hojuelas blancas	168°C	89%	61
1 B	Sólido blanco	28°C	N.A.	62
2 B	Líquido ámbar	n.d.	93%	62
3 B	Líquido ámbar	n.d.	91%	63
3 B'	Líquido ámbar	n.d.	93%	64
4 B	Líquido ámbar	n.d.	N.A.	65
5 B	Líquido ámbar	n.d.	N.A.	66
6 B	Hojuelas pálidas	n.d.	48% *	67
6 B'	Hojuelas pálidas	171°	42% *	68

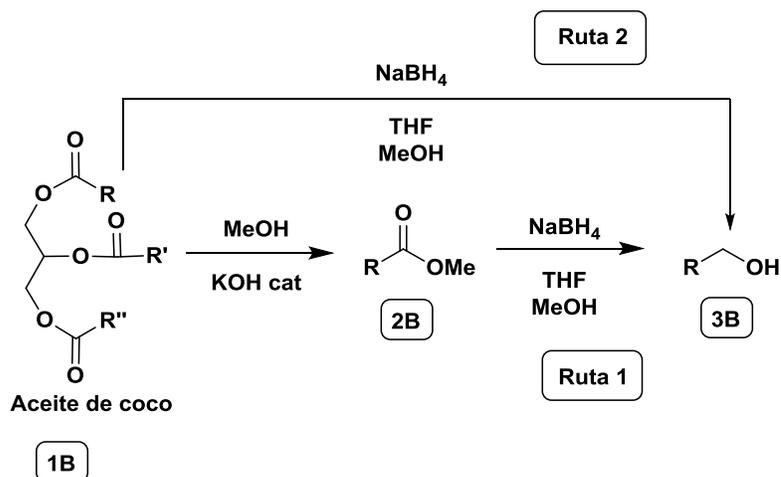
\* Rendimiento calculado desde el aceite de coco



## 8.2 Revisión de los puntos críticos en la síntesis de la mezcla de surfactantes

### 8.2.1 Rutas de obtención de la mezcla de alcoholes del coco.

Para la obtención de la mezcla de alcoholes grasos **3B** a partir de aceite de coco, inicialmente se efectuaba una transesterificación para obtener la mezcla de ésteres metílicos **2B** acto seguido, la reducción hacia la mezcla de alcoholes. A esta vía se denominó como la ruta 1. Posteriormente la reducción se llevó a cabo directamente desde el aceite de coco, sin necesidad de emplear el paso de la transesterificación, lo que significa un ahorro para el proceso. Los rendimientos globales no tuvieron diferencia significativa: 91% para la ruta 1 y 93% para la ruta 2. (Esquema 13)



**Esquema 13.** Rutas de reducción del aceite de coco hacia la mezcla de alcoholes.

Cabe destacar que a la fecha se han reportado métodos de reducción de triglicéridos con NaBH<sub>4</sub>,<sup>49</sup> la referencia que más se aproxima es el trabajo reportado por Kolattukudy y colaboradores (1970), donde trabaja con los ácidos grasos libres y una alga llamada *Euglena gracilis*, sin embargo emplea otras enzimas para la reducción y condiciones de pH y temperatura estrictamente controlada, aunado a ello, un proceso largo de semanas enteras para la reducción de algunos ácidos grasos libres.<sup>47</sup>



Es posible reducir de los ésteres metílicos del aceite de coco con  $\text{LiAlH}_4$ , con buenos rendimientos según la literatura científica. Sin embargo, el empleo de este agente reductor no es viable para escala industrial, por ello durante la búsqueda de información, se seleccionaron dos métodos reportados.

Ejemplo de ello es lo que reportan Hansley y colaboradores, quienes realizan la reducción mediante el empleo de cuatro equivalentes de sodio metálico en etanol<sup>48</sup> con bajos rendimientos (menor a 60%), que tampoco se consideró una opción viable. Sin embargo el método que reportan Rajeswara y colaboradores<sup>49</sup>, donde llevan a cabo la reducción de los ésteres metílicos de ácidos grasos con  $\text{NaBH}_4$  en una mezcla de ter-butanol–metanol, con rendimientos oscilan entre 60 y 75%, se realizó con una adaptación, que consistió en reemplazar el ter-butanol por THF anhidro y THF sin secar, y para ambos casos el rendimiento fue similar, por lo que se decidió emplear el THF sin secar.<sup>49</sup>

Durante el proceso de obtención del intermediario **2B** sólo se verificó el consumo total de la materia prima mediante placas de cromatografía en capa fina y para el siguiente paso de reacción se empleó la mezcla sin purificación. Se realizó caracterización por espectrometría de masas de alta resolución por electrospray (ESI), por tratarse de una mezcla. Este ensayo muestra los posibles componentes de la mezcla, arrojando picos de abundancia a determinado tiempo de retención. Como muestra el anexo 1, la mezcla **2B** contiene alcoholes de diversos tamaños de cadena (ver tabla 7).



---

**Tabla 7.** Resultados del análisis por espectrometría de masas por ionización electrospray de **2B**, donde RT hace referencia al tiempo de retención para cada compuesto propiciado por su diferencia en masa molecular.

---

Octan-1-ol

RT minutes= 7.84

EM (ESI)  $m/z\%M^+$ = 130(1), 112(2), 97(5), 87(1), 84(58), 79(1), 70(75), 56(100)

---

Decan-1-ol

RT minutes= 10.84

EM (ESI)  $m/z\%M^+$ = 157(1), 140(2), 125(3), 112(25), 97(30), 83(70), 70(90), 55(100)

---

Dodecan-1-ol

RT minutes=13.65

EM (ESI)  $m/z\%M^+$ = 168(1), 140(20), 125(15), 111(45), 97(75), 83(95), 69(99), 55(90)

---

Tetradecan-1-ol

RT minutes=15.99

EM (ESI)  $m/z\%M^+$ = 196(1), 168(15), 154(2), 140(10), 125(25), 111(45), 97(80), 83(100)

---

Hexadecan-1-ol

RT minutes= 18.13

EM (ESI)  $m/z\%M^+$ = 287(1), 224(1), 196(10), 125(25), 111(50), 97(85), 83(100), 69(90)

---

Octadec-9-en-1-ol

RT minutes= 19.89

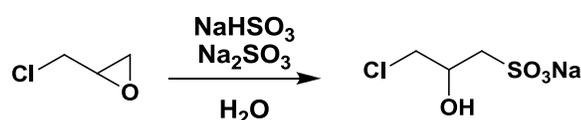
EM (ESI)  $m/z\%M^+$ = 266(1), 250(10), 152(5), 138(10), 123(15), 109(30), 96(80), 82(100), 67(75)

---



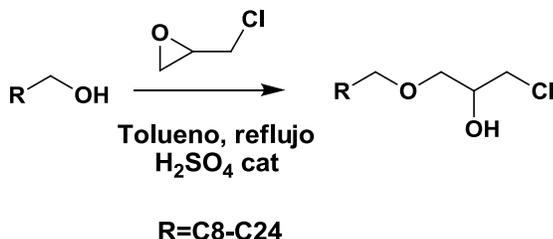
### 8.2.3 Síntesis de 3-dodeciloxi-1-cloropropan-2-ol (2A)

Se encontró en la literatura un método para la síntesis del 1-cloro-2-hidroxiopropano-1-sulfonato reportado por Fatma H. y colaboradores, mediante la adición de epiclorohidrina a una solución de bisulfito-sulfito de sodio<sup>50</sup> (ver figura 14), sin embargo al reproducirlo, los rendimientos fueron bajos (30%). Este intermediario se haría reaccionar con dodecanol para obtener el surfactante.



**Esquema 14.** Método de síntesis de clorohidrinas por el método de Fatma y colaboradores la síntesis de un surfactante.

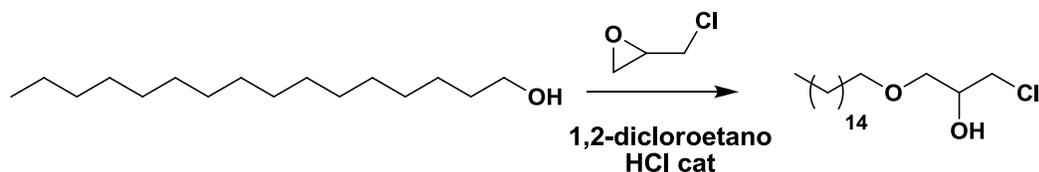
Otro procedimiento, reportado por El-Sadek y colaboradores, emplea un alcohol de cadena variable que puede ser desde C8 hasta C24, tolueno como disolvente, ácido sulfúrico como catalizador y reflujo durante tres horas<sup>51</sup>, sin embargo los rendimientos tienden a variar, y oscilan entre el 60 y 80% como máximo. Al reproducir esta metodología, se obtuvo un rendimiento de 62% empleando el dodecanol puro, por lo que se decidió buscar una metodología más eficiente. (Esquema 15)



**Esquema 15.** Método de El-Sadek y colaboradores para la síntesis de clorohidrinas



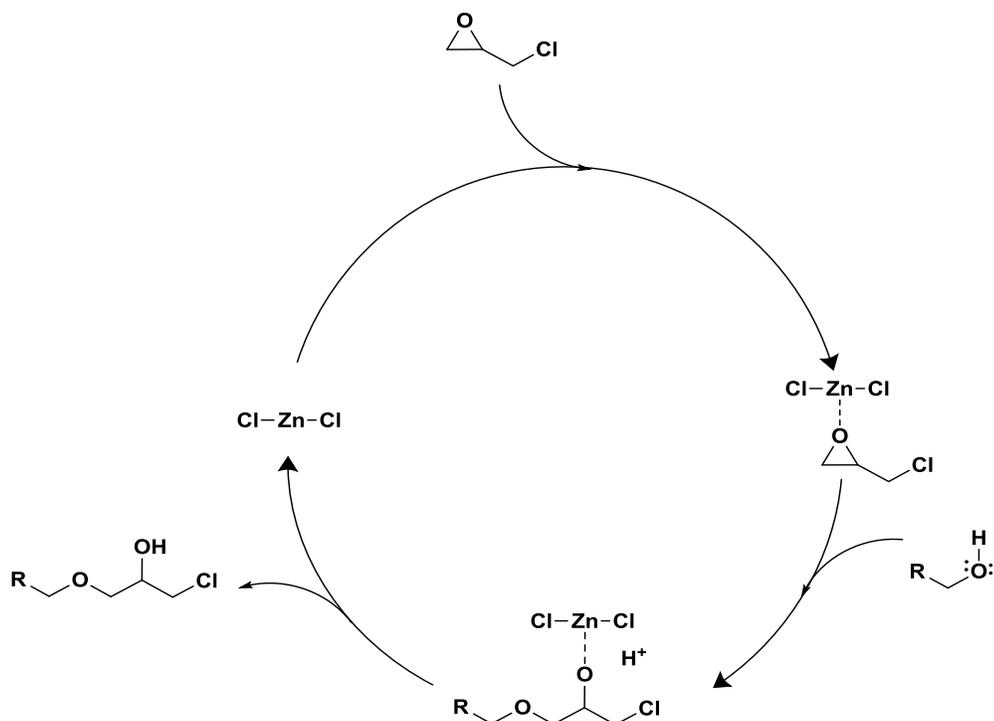
Lipika y colaboradores reportan la síntesis de 1-cloro-3-hexadeciloxipropan-2-ol mediante la adición de epiclorohidrina a una solución de hexadecanol en 1,2-dicloroetano, catalizada por cloruro de hidrógeno, con un rendimiento del 95% (Esquema 16)<sup>52</sup>.



**Esquema 16.** Método de síntesis de hexadeciloxiclorohidrina, por Lipika y colaboradores

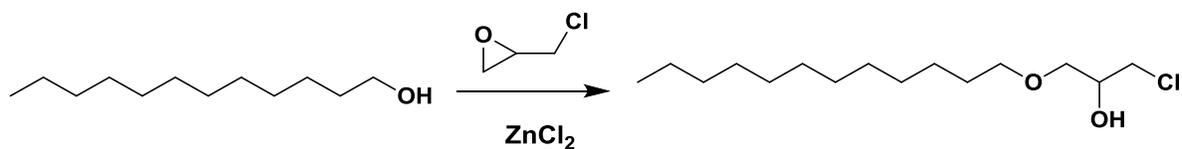
Se adaptó esta metodología para sintetizar la clorohidrina a partir de dodecanol y aplicarla con la mezcla de alcoholes. Se cambió el hexadecanol por dodecanol, y el rendimiento fue relativamente alto (89%), comparado contra el método de El-Sadek y colaboradores.

Se modificó el procedimiento, eliminando el disolvente y cambiando el HCl por  $ZnCl_2$ . Estos cambios se realizaron para lograr que la reacción se llevara a cabo en un medio sin disolvente; por otra parte, el cambio de un ácido de Brønsted por un ácido de Lewis. Una hipótesis sobre el mecanismo de reacción es que exista una interacción entre el zinc y el oxígeno de la epiclorohidrina, dejando al carbono menos impedido con un mayor carácter electrofílico para que se pueda adicionar el par de electrones del oxígeno del alcohol, se destaca que esta es una propuesta para el ciclo catalítico ( Esquema 17).<sup>53</sup>



**Esquema 17** . Propuesta del ciclo catalítico del cloruro de zinc en el proceso de formación de la clorohidrina

A través de esta modificación se logró realizar la síntesis de clorohidrina a partir del dodecanol (ver Esquema 17). Los rendimientos de clorohidrina a partir de dodecanol y mezcla de alcoholes tienen una variación entre sí, posiblemente el tamaño de cadena influya en la reactividad química del alcohol.

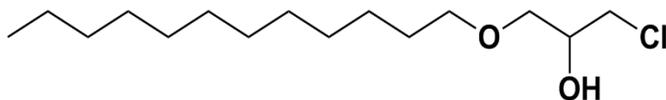


**Esquema 18**. Síntesis de clorohidrina para el presente trabajo, donde se prescinde el disolvente y se cambió de catalizador.



El intermediario 3-dodeciloxi-1-cloropropan-2-ol y características se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8**



3-dodeciloxi-1-cloropropan-2-ol (**2A**)

Líquido transparente

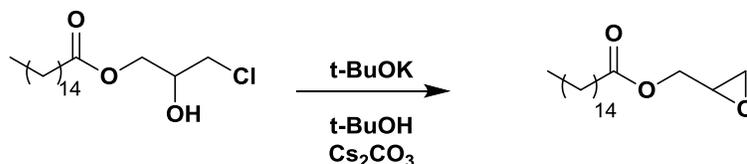
Rendimiento: 93.5%

RMN <sup>1</sup>H: (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz)  $\delta$ = 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 1.58 (t, 2H, 2H<sub>5</sub>), 2.6 (d, 1H, OH), 3.4 (dt, 2H, 2H<sub>4</sub> J= 2.4 Hz y J=6.6 Hz, H<sub>5</sub>), 3.52 (dd, 2H, 2H<sub>3</sub>, J=5.2 Hz y J=4.4 Hz, H<sub>2</sub>), 3.61 (dd, 2H, 2H<sub>1</sub>, J=4Hz y J=3 Hz, H<sub>2</sub>), 3.93 (m, 1H, H<sub>2</sub>).



### 8.2.4 Síntesis de 2-dodeciloximetiloxirano (3A)

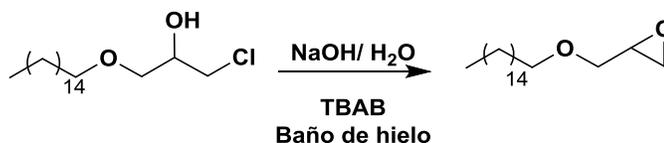
Derivado del paso anterior, la síntesis del oxirano se realizó con la finalidad de obtener de una forma más eficiente el surfactante requerido. Eras, J. y colaboradores presentaron en 2007 un método para la obtención de oxiranos<sup>54</sup> que utiliza t-BuONa en t-BuOH, catalizado con carbonato de cesio, con un rendimiento de 87% (Esquema 19).



**Esquema 19.** Método de Eras, J. y colaboradores para la síntesis de oxiranos.

Sin embargo este método de síntesis no es viable para este proyecto debido a los reactivos empleados. Probablemente emplean el terbutóxido de potasio por ser una base fuerte y no nucleofílica, a fin de evitar la sustitución en el carbono que soporta al halógeno.

Dobner, B. y colaboradores reportaron la síntesis de alquilglicerofosfocolinas, y un intermediario clave para ellos es la formación de un oxirano sustituido a partir de una clorohidrina de 16 carbonos<sup>55</sup> (Esquema 20).



**Esquema 20.** Método de Dobner para la obtención de 2-hexadeciloxioxirano.



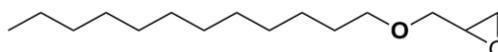
La diferencia contra el método anterior es el uso de hidróxido de sodio en agua, un catalizador de transferencia de fase y baja temperatura, sin embargo al seguir esta metodología, no se obtuvieron resultados favorables, por lo que se probaron diferentes condiciones de reacción, encontrando que el empleo de KOH en metanol conduce al producto deseado con rendimiento aceptable.



**Esquema 21.** Método de síntesis adaptado para la obtención de 2-dodeciloximetiloxirano (**3A**)

La reactividad característica del oxirano sustituido está dada por la tensión angular en el carbono menos impedido, por lo cual se convierte en un centro fuertemente electrofílico, y puede ser abierto por cualquier nucleófilo neutro o cargado. El intermediario 2-dodeciloxioxirano y características se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9**



**2-dodeciloximetiloxirano (3A)**

Líquido transparente.

Rendimiento: 83%

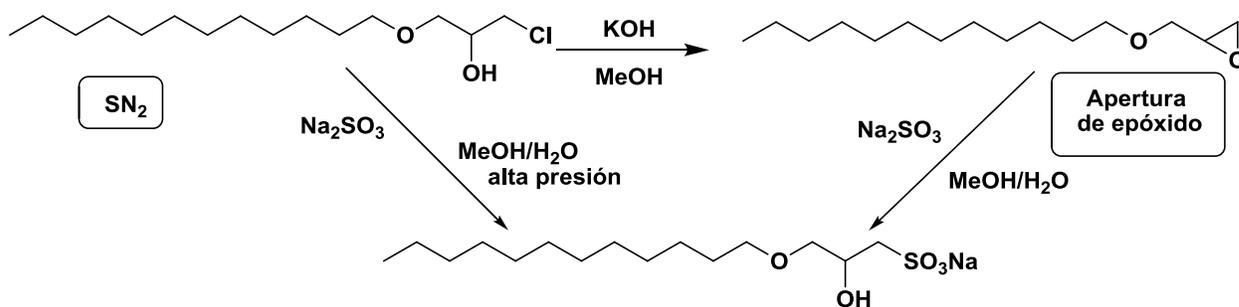
RMN <sup>1</sup>H: (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz) δ= 0.87 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>, J=6.6 Hz), 1.25 (s, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 1.58 (t, 2H, 2H<sub>5</sub>, J=6.6 Hz), 2.6 (dd, 1H, 1H<sub>1</sub> J=3 Hz y J=3.6 Hz, H<sub>2</sub>), 2.78 (t, 1H, 1H<sub>1</sub>, J=5.2 Hz y J=3.4 Hz, H<sub>2</sub>), 3.14 (m, 1H, H<sub>2</sub>, J=3 Hz, H<sub>1</sub>, J=2.8 Hz, H<sub>3</sub>), 3.44 (m, 3H, 2H<sub>4</sub> y 1H<sub>3</sub>, J=5.4 Hz, J=6.6 Hz, J=3.4 Hz, H<sub>5</sub>; dd, 1H<sub>3</sub>, J=3.4 Hz y J=3.6 Hz, H<sub>2</sub>), 3.68 (dd, 1H, 1H<sub>3</sub>, J=3.4 Hz y J=2.6 Hz, H<sub>2</sub>).

Esta metodología fue reproducida con la mezcla de clorhidrinas **4B**



### 8.2.5 Síntesis de 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato (4A)

Durante el desarrollo experimental de este trabajo, se encontró que el producto de interés podía obtenerse por dos vías. Una forma fue a través de la apertura del oxirano, sin embargo se encontró que la reacción daba buenos resultados desde la mezcla de clorohidrinas correspondientes por medio de una sustitución nucleofílica de segundo orden ( $S_N2$ ). Con esto, se pudo suprimir un paso más al proceso de obtención de los surfactantes, lo que le agrega valor al proceso requerido. Los rendimientos son parecidos, 78% para la apertura del oxirano y 75% para la sustitución nucleofílica de la clorohidrina a presión (Esquema 22)



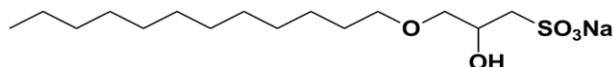
Esquema 22. Obtención del surfactante por dos vías distintas



La obtención del surfactante a través de la apertura del epóxido, se realiza a una temperatura externa de 60°C; sin embargo, cuando se obtiene a través de la sustitución nucleofílica, esta reacción debe realizarse en un reactor de acero inoxidable a 90°C. Se presume que la diferencia radica en que el carbono menos sustituido del oxirano es más reactivo debido a su tensión angular, comparado contra el carbono electrofílico de la clorohidrina

Para ambos casos, el proceso de aislamiento de la reacción fue sólo filtrar al vacío, lavar los cristales obtenidos con agua fría y someter a proceso de secado durante 24 horas a 45°C en estufa de vacío. Producto final 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato y características se muestran en la tabla 10.

**Tabla 10**



3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato (**4A**)

Hojuelas blancas brillantes.

Rendimiento: 89%

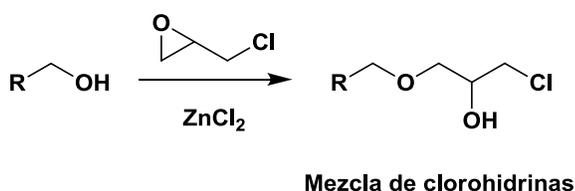
Punto de fusión: 168°C

RMN <sup>1</sup>H: (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ = ): 0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 1.58 (t, 2H, H5), 2.88 (dd, 1H, H1 J= 7.6 Hz, H2), 3.05 (dd, 1H, H1, J=4.6 Hz, H2), 3.29 (td, 2H, H4, J=3.4 Hz y J=1.4 Hz, H5), 3.48 (dd, 2H, H3, J=6 Hz y J=3.4 Hz, H2), 4.22 (m, 2H, H2, J=7.6 Hz y J=4.4 Hz, H1, J=3 Hz, H3), 4.85 (s, 1H, OH).



### 8.2.6 Síntesis de la mezcla de clorohidrinas a partir de mezcla de alcoholes de coco

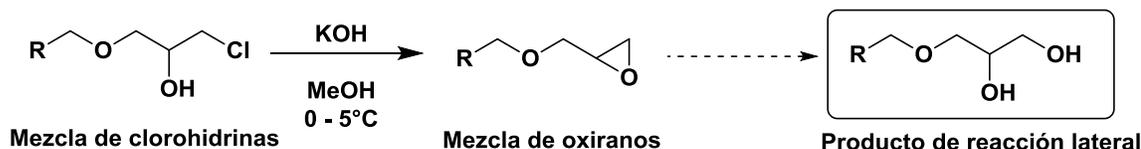
El método empleado para esta reacción es similar al de la obtención del 1-cloro-3-dodecioxipropan-2-ol, se carga la mezcla de alcoholes en el matraz, se adiciona el  $ZnCl_2$  en cantidades catalíticas y la epiclorohidrina se suministra por goteo, con la finalidad de que al momento de la adición, exista un exceso de alcohol, posiblemente evitar la reacción lateral de la clorohidrina y se forme el dímero. El método empleado es una modificación a lo reportado por Lipika y colaboradores.



**Esquema 23.** Método de obtención de la mezcla de clorohidrinas procedentes de los alcoholes de coco

### 8.2.7. Síntesis de la mezcla de oxiranos

La obtención de la mezcla de oxiranos sustituidos, se consiguió mediante la adición de potasa metanólica por goteo en un baño entre 0 y 5°C. Se cuidó la temperatura para evitar las reacciones laterales entre las que destaca la reapertura del ciclo formado (figura 23). Por esta razón se necesita que exista un exceso de clorohidrina al momento de la adición de la potasa metanólica.



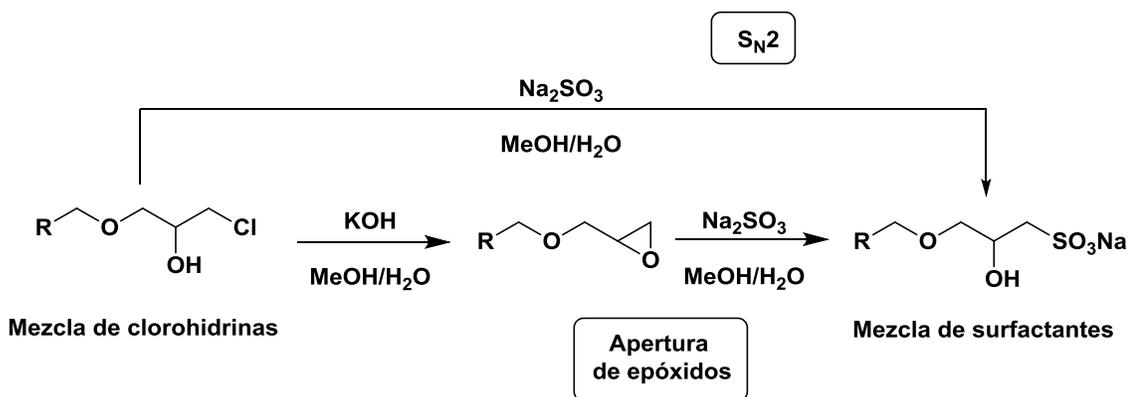
**Esquema 24.** Esquema de la formación de oxiranos con el respectivo producto de reacción lateral por reapertura del ciclo



### 8.2.8 Síntesis de la mezcla de surfactantes

La obtención de la mezcla de surfactantes, se logró por dos vías, de manera similar que en la obtención del 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato. La primera vía se llevó a cabo por la apertura del oxirano sustituido mediante el goteo de la mezcla de epóxidos en una solución de sulfito de sodio en metanol-agua y la segunda vía se lleva a cabo por la sustitución nucleofílica del carbono por el anión sulfito. Para este método se emplea un reactor de acero inoxidable de cierre hermético en un baño de aceite a 90°C durante 4 horas.

El proceso de aislamiento se desarrolló de la misma manera, filtración al vacío, lavado de los cristales con agua fría y secado durante 24 horas en estufa de vacío a 45 °C

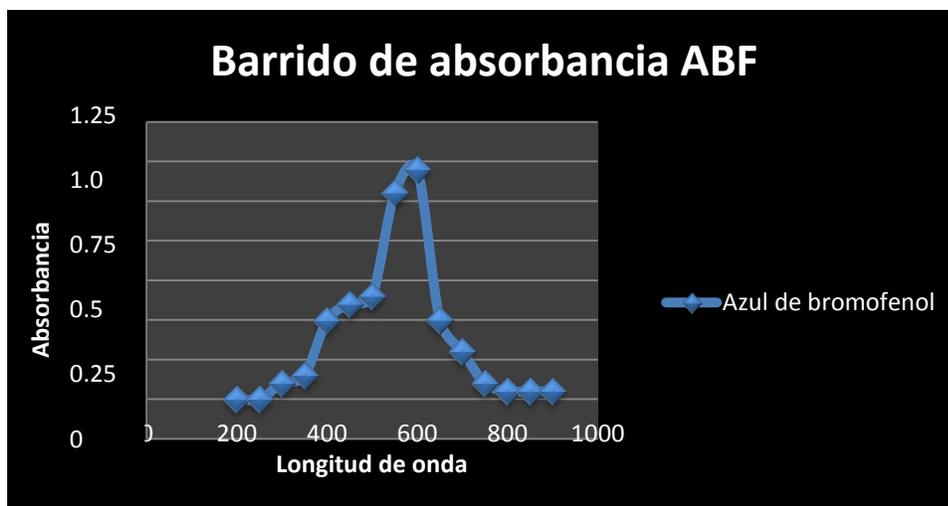


**Esquema 25.** Dos vías de obtención de la mezcla de surfactantes. Por sustitución nucleofílica o por apertura de oxirano.



### 8.3 Determinación de la concentración micelar crítica de la mezcla de surfactantes de coco por método de espectrofotometría UV-VIS

Se realizó el barrido para encontrar la longitud de onda de absorción máxima para el azul de bromofenol con una concentración de  $1.6 \times 10^{-3}$  M, dando un valor máximo a 592 nm como se muestra en la siguiente gráfica.

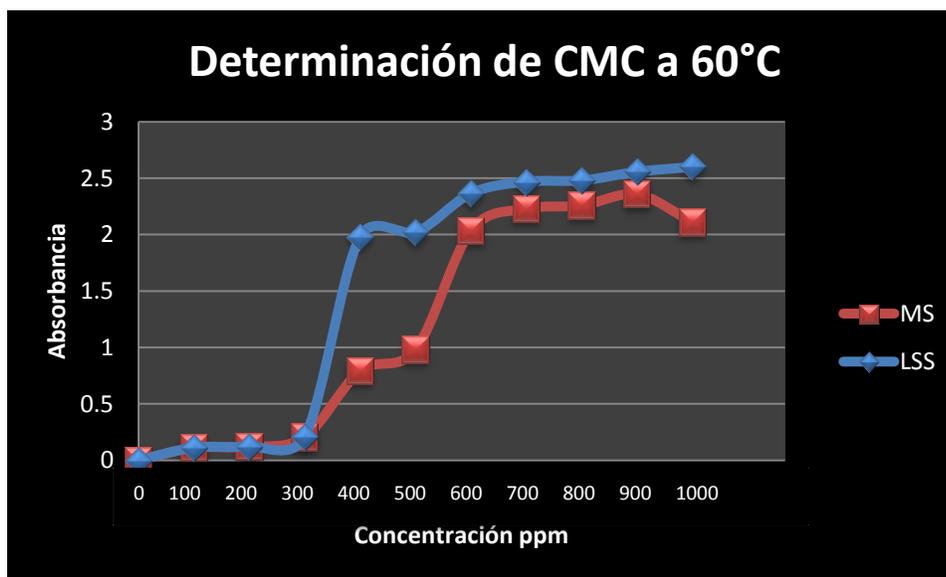


**Tabla 11.**Tabla de datos para el barrido de longitud de onda del azul de bromofenol

Absorbancia	Longitud de onda $\lambda$
0.01	200
0.0587	221
0.1169	301
0.1786	395
0.3122	402
0.3245	428
0.3469	512
0.9026	562
<b>1.1237</b>	<b>592</b>
0.3750	664
0.2290	729
0.1087	803
0.0821	821



Con el resultado anterior, se decidió trabajar a 592 nm, se realizaron las mezclas correspondientes adicionando 1 mL de cada solución de surfactante más 1 mL de solución de azul de bromofenol  $1.6 \times 10^{-3} \text{M}$ , se dio lectura, tratamiento a los resultados y se procedió a graficar.



**Tabla 12.** Tabla de datos absorbancia contra concentración, donde MS: Mezcla de surfactantes y LSS: Laurilsulfato de sodio.

[ ] LSS	Abs	[ ] MS	Abs
0	0	0	0
100	0.1121	100	0.1091
200	0.1226	200	0.1194
300	0.2098	300	0.2063
<b>400</b>	<b>1.982</b>	400	0.7925
500	2.0187	500	0.9802
600	2.3647	<b>600</b>	<b>2.0351</b>
700	2.4687	700	2.2284
800	2.4799	800	2.258
900	2.5588	900	2.3566
1000	2.6001	1000	2.1087



Como se puede observar en los resultados anteriores, el LSS tiene una mejor capacidad para la formación espontánea de micelas, ya que a una menor concentración de surfactante, arroja una absorbancia muy distintiva entre punto y punto. Sin embargo la mezcla de surfactantes necesita una mayor concentración para realizar dicho fenómeno.

Las mediciones se tuvieron que realizar a 60°C por dos cuestiones:

1. Es la temperatura mínima de un pozo petrolero.
2. La mezcla de surfactantes es soluble en agua a 60°C

Para el LSS, la concentración ideal es de 400 ppm, mientras que para la mezcla de surfactantes es 600 ppm.



## 9. CONCLUSIONES



El proceso desarrollado para la preparación del 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato a partir del alcohol láurico puro, puede ser aplicado a la síntesis de la mezcla de 3-alcoxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonatos empleando la mezcla de alcoholes provenientes de la reducción del aceite de coco con un buen rendimiento. Para su aplicación a nivel comercial sería conveniente desarrollar un proceso de hidrogenación catalítica ya sea del aceite de coco o de sus ésteres metílicos que sea viable en los rubros económico, ambiental y de seguridad.



## 10. ANEXOS



File : C:\MSDCHEM\1\DATA\13JE24.D  
Operator : M.G.Medina  
Acquired : 8 Aug 2013 10:06 using AcqMethod CIQS  
Instrument : Instrumen  
Sample Name: ACN-307  
Misc Info : split10:1 45-1,10-250-5,10-260-20  
Vial Number: 16

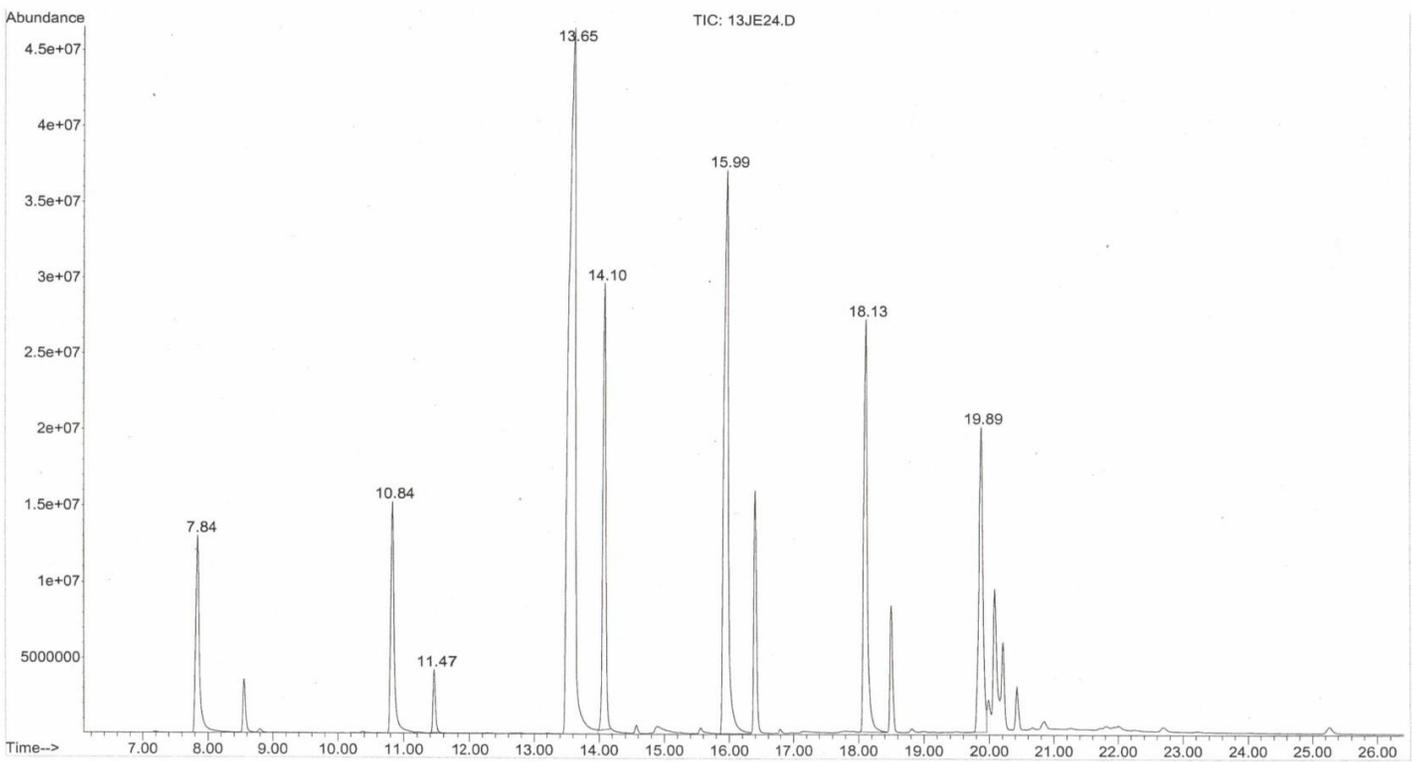


Imagen 3 Espectro de masas de la reducción del aceite de coco

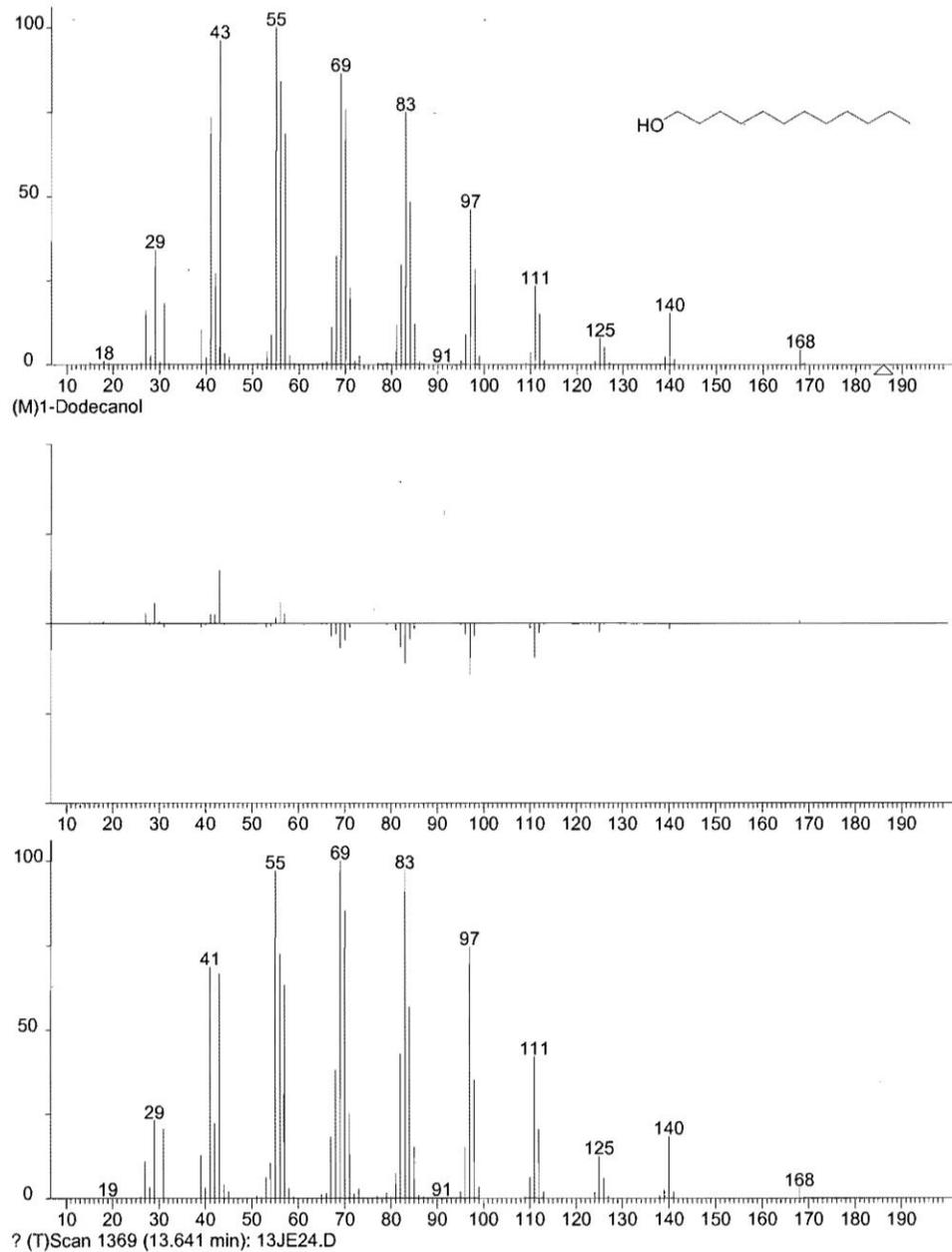


Imagen 4. Espectro de masas, dodecanol

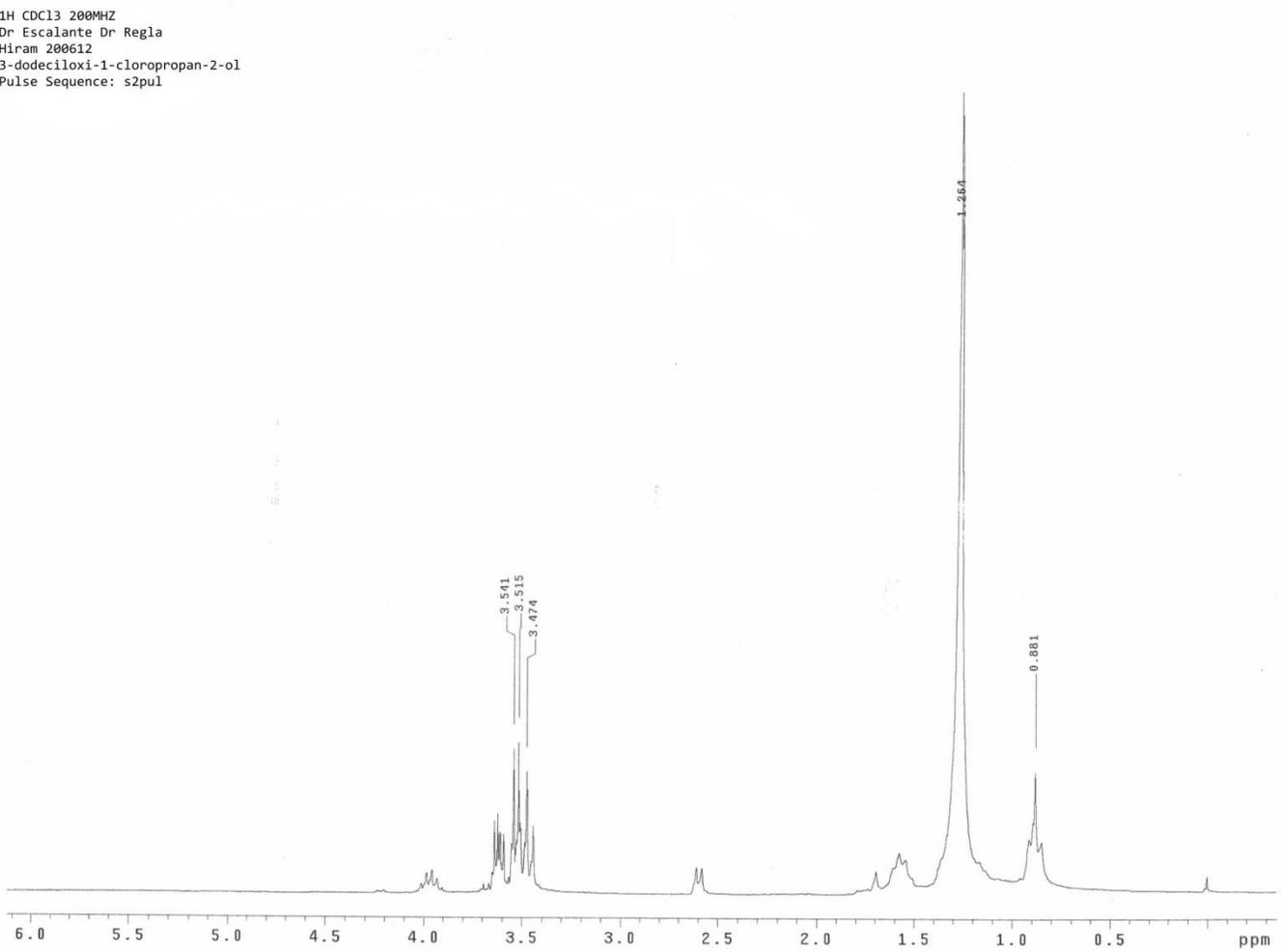


Imagen 5. Espectro RMN  $^1\text{H}$ , 3-dodeciloxi-1-cloropropan-2-ol

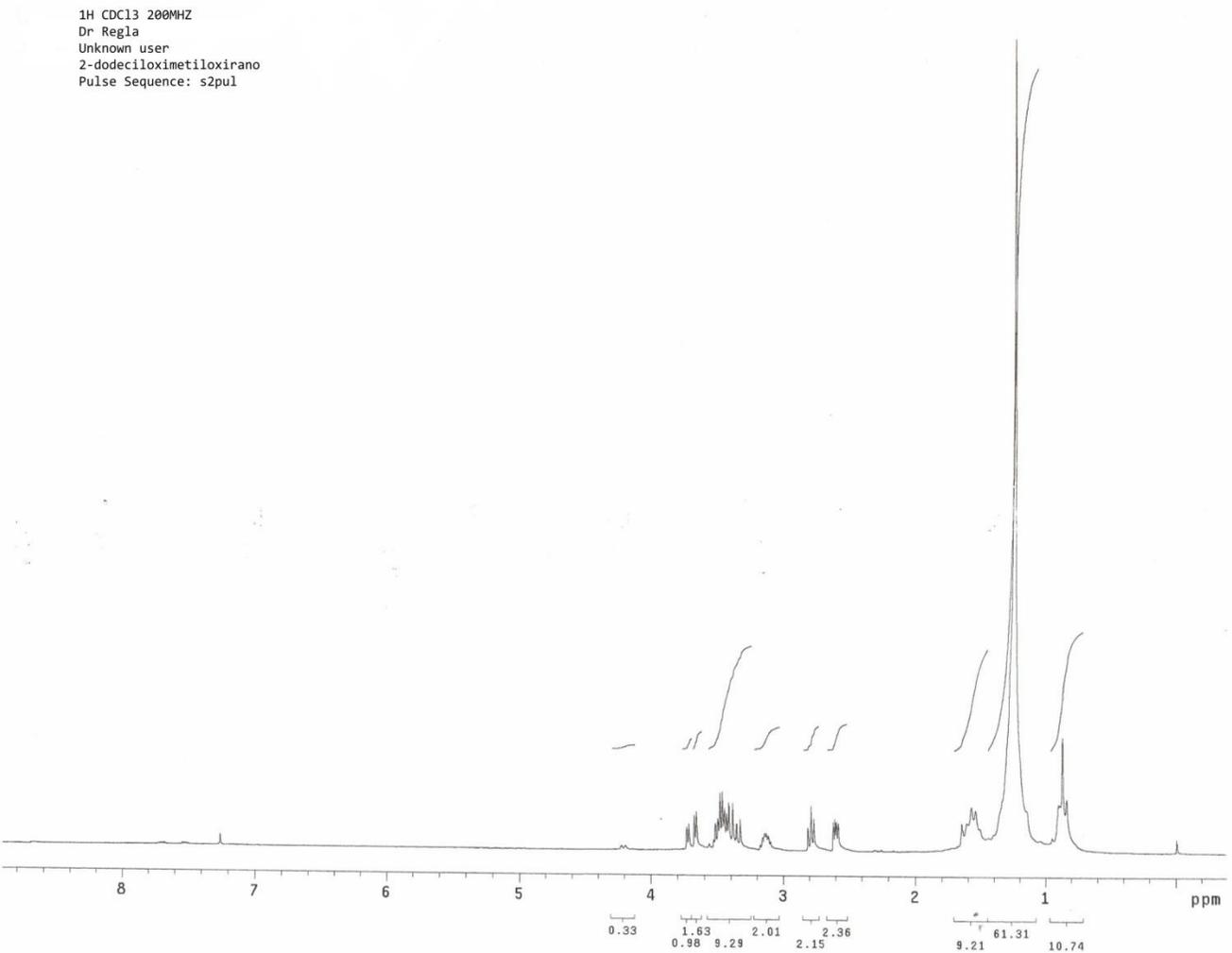
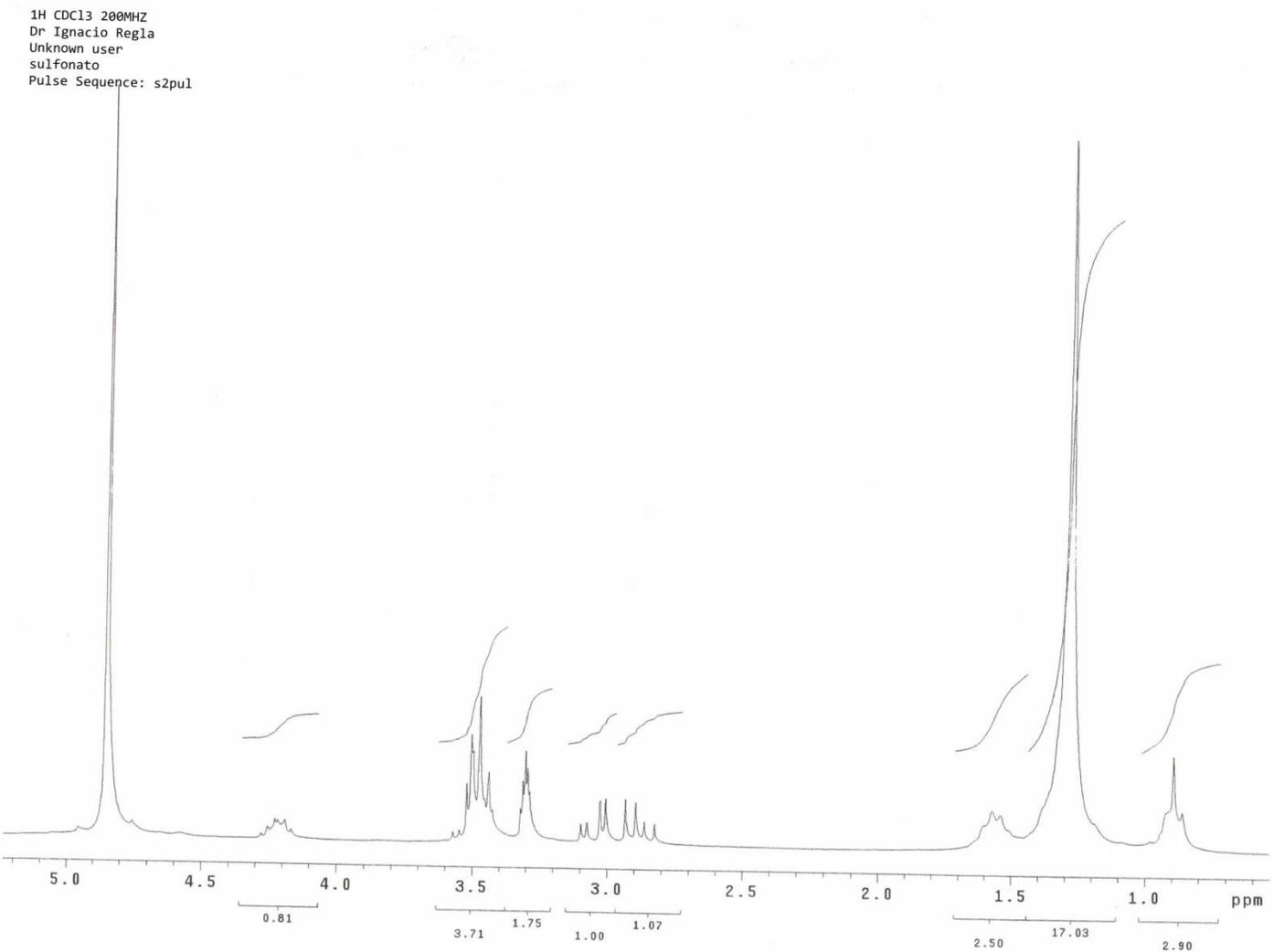


Imagen 6. Espectro RMN <sup>1</sup>H del 2-dodeciloximetiloxirano.



**Imagen 7.** Espectro RMN 1H, 3-dodeciloxi-2-hidroxiopropano-1-sulfonato.

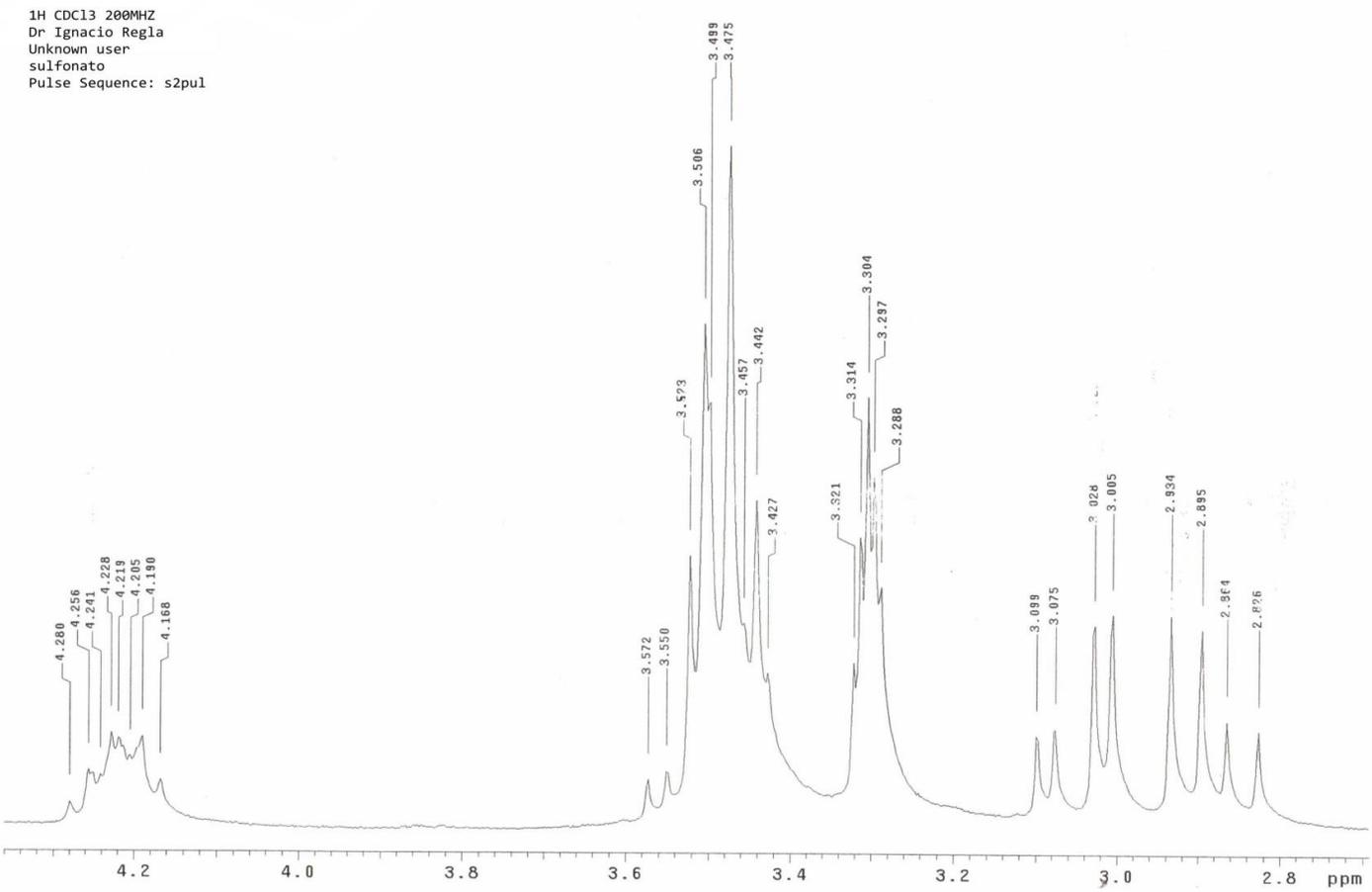


Imagen 8. Espectro  $^1\text{H}$ , ampliación del 3-dodeciloxi-2-hidroxipropano-1-sulfonato



DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS  
A PARTIR DE ACEITE DE COCO PARA LA EXTRACCIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

Display Report

**Analysis Info**  
Analysis Name D:\Data\cplcpl\00668.d  
Method Sria tecnica.m  
Sample Name CET-191  
Comment 120727-qpl-01

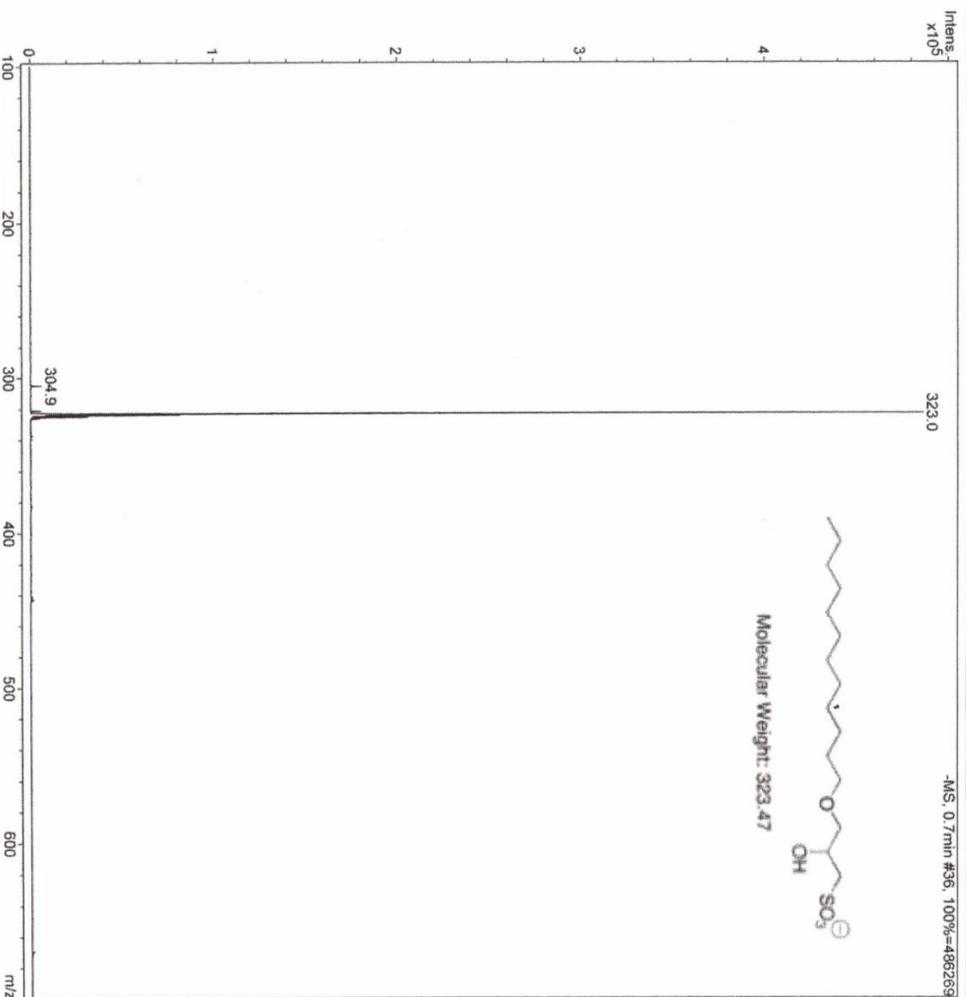
Acquisition Date 30/07/2012 02:36:59 p.m.  
Operator Eréndira García  
Instrument esquire6000

**Acquisition Parameter**  
Ion Source Type ESI  
Mass Range Mode StdNormal  
Capillary Exit 114.4 Volt  
Accumulation Time 8402 µs

Ion Polarity  
Scan Begin  
Skm 1  
Averages

PNegative  
100 m/z  
40.0 Volt  
10 Spectra

Alternating Ion Polarity off  
Scan End 800 m/z  
Trap Drive 54.4  
Auto MS/MS off



Bruker Daltonics DataAnalysis 3.2

printed: 30/07/2012 02:45:53 p.

Page 1 of 1

Imagen 9. Espectro de masas por ionización electrospray (ESI) del 3-dodeciloxipropano-1-sulfonato



## BIBLIOGRAFIA



1. *Enhanced oil recovery*, Shell de México, documento electrónico disponible en: <http://www.shell.com.mx/innovation/meeting-demand/getting-more/eor.html>, último acceso marzo **2014**.
2. Bavière M., *Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery*. Elsevier **1991**
3. Lake, L.W., *A niche for enhanced oil recovery in the 1990's*, Earling editors, **1992**.
4. Donaldson E. C, *Enhanced Oil Recovery, II processes and operations*; Elsevier, **1989**.
5. Larry W. *Enhanced Oil Recovery, a technology and performance*, Prentice-Hall Editorial, **1989**.
6. Farouq A., Jones J. A., y Meldau R. F., *Practical Heavy Oil Recovery*, Sibila warht, United King, **1997**.
7. Satter, A, y Thakur, G. C.; *Integrated Petroleum Reservoir Management – A Team Approach*; PennWell Books, **1994**.
8. Paris de Ferrer, M., *Inyección de Agua y Gas en Yacimientos Petrolíferos*, Editorial Astro Data, **2001**.
9. Shokoya O. S., Mehta, S. A., Moore, R. G. y Maini, B. B.; *An Environmentally-Friendly Process for Improved Recovery From Light Oil Reservoirs*; ID 05-08-01, JCPT, **2005**.
10. Abd El-Salam, F. H., , *Synthesis and effect of some 5-alkyl-1, 3, 4-triazole-2-thione derivatives on corrosion behavior of molybdenum electrode in hydrochloric acid*, Journal of Dispersion Science and Technology, **2010**; 31:1362-1369.
11. Levit, D. B., Jackson, A. C., Heison, C., Britton, L. N., Malik, T., Dwarakanath, V., Pope, G. A. *Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants*, SPE International, publication 100089; **2006**
12. T.P. Castor, W.H. Somerton, J.F. Kelly, *Recovery mechanisms of alkaline flooding*, in D.O. Shah (Ed.), *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, Plenum Press, New York, **1981**, p. 249.



13. Stosur J. G., Hite J. R., Carnahan F. N., y Miller, K. ; *The Alphabet Soup of IOR, EOR and AOR: Effective Communication Requires a Definition Of Terms*, SPE 84908:Presentado en la Conferencia Internacional de Recuperación Mejorada de Petróleo de SPE; Kuala, Malaysia, **2003**
14. Thomas, S., *Enhanced Oil Recovery An Overview*, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 6; **2008**
15. Wade L.G., *Química Orgánica*, Pearson Education, Madrid España, **2004**; 1162-1169.
16. Clayden J. *Organic Chemistry*, Ed. Oxford University Press, New York, **2006**; 1345-74.
17. Chierichi, GL. *Principles of petroleum reservoir engineering*, Ed. Sadmena Springer Verlag, London, vol 2, **1994**; 365-452.
18. Levine I.N., *Fisicoquímica*, 5ª Edición, McGraw-Hill, **2004**; 262.
19. Salager J.L., *Surfactants. Chemistry and Engineering* FIRP text book, ULA Venezuela (**2002**); (2):2-4.
20. Sharma R, Nandni D, Mahajan RK. *Interfacial and micellar properties of mixed systems of tricyclic antidepressant drugs with polyoxyethylene alkyl ether surfactants*. Colloids Surfaces A Physicochem Engineering Asp. Elsevier B.V.; **2014**; 451:107–16.
21. Rodríguez J. *Interfacial Propierties of surfactant DEL, Pdms-peg-am-af AM-ácido F, in aqueous solution EMS*. Revista Colombiana de Química. **2012**; 41(1):61–74.
22. JönssonB., Lindman B., *Surfactants and polymers in aqueous solution*; Wiley and sons, **1997** 370-91.
23. Keera ST, Deyab M a. *Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water*. Colloids Surfaces A Physicochem Engineering Asp **2005**; 266(1-3):129–40.
24. Regla I., Vázquez E., Cuervo D., Cristóbal A. *La química del jabón y algunas aplicaciones*. Revista Digital Universitaria [en línea]. 1 de mayo de 2014, Vol. 15, No.5 [Consultada:]. Disponible en Internet: <<http://www.revista.unam.mx/vol.15/num5/art38/index.html>> ISSN: 1607-6079
25. Lu J, Britton C, Solairaj S, Liyanage P, Kim DH, Adkins S,. *Novel Large-Hydrophobe Alkoxy Carboxylate Surfactants for Enhanced Oil Recovery*. Proc SPE Improv Oil Recover Symp. Society of Petroleum Engineers; **2012**



26. Blinkhorn, A., *There a role for triclosan/copolymer toothpaste in the management of periodontal disease*. British Dental Journal **2009**; 207: 117-126.
27. Hostettman, K., Marston, A.; *Chemistry and Pharmacology of Natural Products.*, Cambridge University Press, New York, NY, **1995**, pp. 548
28. Lablokov, *Naturally occurring glycoalkaloids in potatoes aggravate intestinal inflammation in two mouse models of inflammatory bowel disease*, Digestive Diseases and Sciences, vol. 55, N° 11, **2010**, pp. 3078-3085.
29. Thaiz, L. Zeiger E., *Secondary metabolites and plant defense*. Plant Physiology, Sinahuer; **2006** (4): 13
30. Liyanage P, Solairaj S, Pinnawala Arachchilage GWP, Linnemeyer H, Kim DH, Weerasooriya U, et al. *Alkaline Surfactant Polymer Flooding using a Novel Class of Large Hydrophobe Surfactants*. Society of Petroleum Engineers; **2012** Apr; 1–17.
31. Wang, C., *Synthesis and properties of novel alkyl glyceryl ether sulfonate with thermal stability and brine tolerance*. American Chemical Society; **2012**: 210(18): 1-6
32. Ibrahim Z, Azhan A, Manap A, Hamid PA, Vai H., *SPE 100943 Laboratory Aspect of Chemical EOR Processes Evaluation for Oilfields*. **2006**
33. <http://www.shell.com/global/products-services/solutions-for-businesses/chemicals/products/alpha-olefins-detergent-alcohols/enordet-surfactants.html> Consultado en marzo de **2014**.
34. <http://www.tiorco.com/tio/about/history.htm> Consultado en Mayo 2014.
35. Laidler, K. J. *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press, (**1993**) p. 347
36. Hoffman H., Fischer A., Wilhem A., *Aging behavior of pure iron containing 0.001 to 0.144% oxygen and 0.001 to 0.028% carbon*. Fuer das Eisenhuettenwesen (**1964**), 35(1), 45-55.
37. Pugach, E. S.; Mokrivskii, T. M. *Synthesis of alkyloxypropanesulfonates*. Vestnik L'vovskogo Politekhnicheskogo Instituta (**1980**)139; 137-9
38. Rist O, Carlsen P. *Synthesis of hydroxy sulfonate surfactants*. Molecules. **2005** Jan;10 (9):1169–78.



39. Bolt HM, Golka K. *1,3-propane sultone, an extremely potent experimental carcinogen: what should be expected in humans?* Toxicology Letters. **2004**; 151(1):251–4.
40. Chlorambucil L.A., *Pig-a Gene Mutation and Micronucleated Reticulocytes Induction in Rats Exposed to Tumorigenic Doses of the leukemogenic agents chlorambucil, thiotepa, melphalan, and 1-3-propanesultone.* Environmental and molecular mutagenesis. **2014**; 55, 299-308.
41. A. D. McNaught, A. Wilkinson. *The Gold Book. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2 ed.* Blackwell Scientific Publications, Oxford (**1997**).
42. Dauqan EMA, Sani HA, Kasim ZM. *Fatty Acids Composition of Four Different Vegetable Oils (Red Palm Olein , Palm Olein , Corn Oil and Coconut Oil ) by Gas Chromatography.* International proceeding of chemical, biological and environmental engineering **2011**; 14:31–4.
43. Camacho J., Sierra G., *Diagnóstico sectorial del estado de Guerrero Febrero 2014,* Secretaría de Agricultura, ganadería, desarrollo rural, pesca y alimentación. **2014**; 37-43.
44. Musalem O. *La copra, su importancia y comercialización en México.* Abriendo Surcos **2001**; 19-36.
45. Bethell D, Fessey RE, Namwindwa E, Roberts DW. *The hydrolysis of C12 primary alkyl sulfates in concentrated aqueous solutions. General features, kinetic form and mode of catalysis in sodium dodecyl sulfate hydrolysis.* Journal Chemical Society Perkin Trans 2 **2001**; (9):1489–95.
46. Nasiru T. *Determination of Critical Micelle Concentrations Using UV- Visible Spectroscopy.* Journal of high school research, **2011**; 2(1); 1-6.
47. Kolattukudy, P.E., *Reduction of fatty acids to alcohols by cell-free preparations of Euglena gracilis,* Biochemistry. **1970**; 9(5); 1095- 1102
48. Hansley VL. *Sodium reduction of fatty acid esters.* Industrial and Engineering Chemistry. **1947** Jan; 39(1):55–62
49. Rajeswara Y. *Reduction of glyceride oils to fatty acids alcohols with sodium borohydride-t-butanol-methanol.* Journal of American oil chemist society. **1989**, Apr; 66(4); 597-598.



50. Abd El-Salam FH. *Synthesis and Effect of Some 5-alkyl-1,3,4-triazole-2-thione Derivatives on Corrosion Behavior of Molybdenum Electrode in Hydrochloric Acid*. Journal of Dispersion Science and Technology; **2010**, 31(10):1362–9.
51. El-Sadek, B.M., *Synthesis of selected Gemini Surfactants : Surface, biological activity and corrosion efficiency against hydrochloric acid medium*. Der Chemica Sinica **2011**; 2(3):125–37.
52. Lipika R., Kumar P., Gupta KC. *The activity against Ehrlich's ascites tumors of doxorubicin contained in self assembled, cell receptor targeted nanoparticle with simultaneous oral delivery of the green tea polyphenol epigallocatechin-3-gallate*. Biomaterials Elsevier Ltd; **2013** Apr; 34(12):3064–76.
53. Moghadam M.,. *High-valent tin(IV) porphyrin, SnIV(TPP)(BF4)2, as an efficient catalyst for the ring-opening of epoxides*. Catalysis Communications. **2007**; 8(12):2087–95.
54. Eras J. *Glycerol as starting material to prepare palmitate derivates, Afinid* **2007**; 64 (528) 203-206.
55. Dobner B., *Synthesis of 1-O-alkyl-2-acylglycerophosphocholines with branched fatty acid esters*. Farmazie **1989**; 44 (1) 15-7.
56. Salager J.L. *Anionic Surfactants* FIRP text book (ULA) Venezuela Caracas **2004**; 9-15.