

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Síntesis y evaluación de las propiedades interfaciales de n,n -aquil-bis- $(n$ -metilaril)acilamidas,
surfactantes tipo “gemini” con potencial aplicación en recobro mejorado

Mary Gerly Arenas Vargas, *Qco.*

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Química

Director

Arnold Rafael Romero Bohórquez, *Qco, PhD.*

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2024

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO
Dedicatoria

A mí misma.

A mi mamá, mi papá y mi hermano Juan David. Los amo profundamente.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Agradecimientos

Al profesor Arnold Rafael Romero por su gran paciencia, confianza, apoyo y colaboración incondicional. Por ser un padre en mi vida académica y laboral.

A mis grandes mentores Aurora Carreño y Fabian Monares, por su enorme colaboración en la revisión y corrección del manuscrito final. Además, por toda la motivación y su amistad incondicional.

A Silvia Escobar, por ser mi hermana del alma, mi compañera en todas mis luchas académicas y personales.

A todos los chicos del grupo CODEIM Daniel, Yuneidy, Carlos, Leidy, Cristian, Wilmar, Tatiana, Tania y Pablo, por su amistad, ayuda y buenos momentos.

A Jarbin Gómez por ser un apoyo incondicional y el equipo DTS47, por inyectarme vitalidad.

A los grupos de investigación GIQUE (Química Estructural-UIS), CODEIM (Síntesis Orgánica-UIS), y al Centro de Innovación y Tecnología ICP-ECOPETROL por su disponibilidad técnica, analítica y experimental.

Y muy especialmente a la Universidad Industrial de Santander, por brindarme una formación integral y de calidad en el programa de maestría en Química.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Tabla de Contenido

Introducción	21
1. Marco Teórico	24
1.1. Recobro Mejorado de Petróleo (EOR)	24
1.1.1. Métodos de Recobro Mejorado	25
1.2. Surfactantes	28
1.2.1. Surfactantes Gemini	30
1.3. Inyección de surfactantes en EOR.	32
1.4. Antecedentes sintéticos de Surfactantes tipo Gemini empleando aminas y ácidos de cadena larga	33
1.5. Tensión superficial	39
1.5.1. Medición de tensión superficial	40
1.6. Tensión Interfacial	42
1.7. Humectabilidad y ángulo de contacto	44
1.7.1. Método de gota o colgante y gota cautiva	46
2. Materiales y Métodos	48
2.1. Materiales y reactivos de síntesis.	48
2.2. Equipos y técnicas analíticas	48
2.3. Síntesis de los compuestos de interés <i>N,N</i> -aquil-bis-(<i>N</i> -metilaril)acilamidas	49
2.3.1. Formación de las <i>N,N</i> -bis-hetarilidenaminas precursoras 1a-c	49

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

2.3.2.	Síntesis de éteres de Williamson.....	51
2.3.3.	Metodología sintética mecanoquímica para la aminación reductiva vía la formación de bases de Schiff.	52
2.3.4.	<i>N,N</i> -dibenciletano-1,2-diamina (1a)	53
2.3.5.	4,4'-((etano-1,2-diilbis(azanediil))bis(metileno))difenol (1b)	53
2.3.6.	Dimetil2,2'-((((etano-1,2-diilbis(azanediil))bis(metileno))bis(4,1-fenileno))bis(oxi))diacetato (1c).....	54
2.4.	Síntesis de los núcleos <i>N,N</i> -aquil-bis-(<i>N</i> -metilaril)acilamidas 3a-j.	54
2.4.1.	Síntesis Cloruro de ácidos.....	56
2.4.2.	Metodología sintética de amidación con cloruros de ácido graso	58
2.4.3.	<i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -bencildecanamida) (3a)	59
2.4.4.	<i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -bencildodecanamida) (3b).....	59
2.4.5.	<i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -benciltetradecanamida) (3c)	60
2.4.6.	<i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -bencilpalmitamida) (3d)	61
2.4.7.	<i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -(4-hidroxibencil)decanamida) (3e)	62
2.4.8.	<i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -(4-hidroxibencil)dodecanamida) (3f)	62
2.4.9.	<i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -(4-hidroxibencil)tetradecanamida) (3g)	63
2.4.10.	<i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -(4-hidroxibencil)palmitamida) (3h)	63
2.4.11.	Dimetil 2,2'-((((etano-1,2-diilbis(decanoilazanediil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato (3i).....	64

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

2.4.12. Dimetil2,2'-((((etano-	
1,2diilbis(palmitoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato (3j)	64
2.5. Descripción de equipos, reactivos y métodos utilizado para la determinación de las propiedades interfaciales de los compuestos 3e-j.	66
2.5.1. Determinación de la tensión superficial.....	66
2.5.2. Tensión Interfacial	67
2.5.3. Ángulo de contacto	69
2.5.4. Prueba cualitativa de capacidad de emulsificación.....	71
3. Resultados y Análisis.....	72
3.1. Formación de las <i>N,N</i> -bis-hetarilidenaminas precursoras 1a-c.	74
3.2. Síntesis de los núcleos <i>N,N</i> -aquil-bis-(<i>N</i> -metilaril)acilamidas 3a-j.	80
3.3. Sulfonación de los compuestos 3a-d	88
3.4. <i>N,N</i> -aquil-bis-(<i>N</i> -metilaril)acilamidas carboxilatos.	90
3.5. Síntesis Nonilfenoles y derivados aril esteres etoxilados.....	94
3.6. Evaluación de las propiedades interfaciales de los compuestos 3e-j.	106
3.6.1. Tensión Interfacial y Ángulo de Contacto	106
3.6.2. Tensión Superficial y Prueba Cualitativa de Capacidad de Emulsificación.	115
4. Conclusiones.....	122
Referencias Bibliográficas	124

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Lista de Figuras

Figura 1.	26
Clasificación general de los procesos de recobro mejorado.	26
Figura 2.	29
Representación de una molécula anfipática.	29
Figura 3.	30
Representación esquemática de surfactantes tipo Gemini.	30
Figura 4.	38
Estructura de nonilfenol etoxilado carboxilado NPEOnC, n = 2, 4 y 7.	38
Figura 5.	39
Fuerzas moleculares en un líquido.	39
Figura 6.	41
Esquema de (a) du Nouy Ring y (b) Placa Wilhelmy.	41
Figura 7.	44
Diagrama esquemático del ángulo de contacto.	44
Figura 8.	52
Proceso para la obtención de los precursores <i>N,N</i> -bis-hetarilidenaminas 1a-c	52
Figura 9.	56
Proceso para la obtención de los cloruros de ácidos.	56
Figura 10.	58
Proceso para la obtención de los compuestos <i>N,N</i> -aquil-bis-(<i>N</i> -metilaril)acilamidas 3a-j	58
Figura 11.	66
Soluciones (50 ppm, 70:30 agua: metanol) de los compuestos 3e-j	66

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura 12.	77
Espectro IR del compuesto (<i>N</i> 1, <i>N</i> 2-dibenciletano-1,2-diamina 1a	77
Figura 13.	78
Espectro ¹ H-RMN del compuesto (<i>N</i> 1, <i>N</i> 2-dibenciletano-1,2-diamina 1a	78
Figura 14.	79
Espectro ¹³ C-RMN del compuesto (<i>N</i> 1, <i>N</i> 2-dibenciletano-1,2-diamina 1a	79
Figura 15.	84
Espectro IR del compuesto <i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -bencildecanamida) 3a	84
Figura 16.	85
Espectro ¹ H-RMN del compuesto <i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -bencildecanamida) 3a	85
Figura 17.	86
Espectro ¹³ C-RMN del compuesto <i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -bencildecanamida) 3a	86
Figura 18.	87
Diagrama ORTEP del compuesto <i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -bencildecanamida) 3a	87
Figura 19.	90
Proceso de hidrólisis de amidas en condiciones ácidas.	90
Figura 20.	95
Espectro IR del compuesto estructura <i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -(4-hidroxibencil)decanamida) 3e	95
Figura 21.	96
Espectro ¹ H-RMN del compuesto estructura <i>N,N'</i> -(etano-1,2-diil)bis(<i>N</i> -(4-hidroxibencil)decanamida) 3e	96
Figura 22.	97

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Espectro ^{13}C -RMN del compuesto estructura N,N' -(etano-1,2-diil)bis(N -(4-hidroxibencil)decanamida) 3e	97
Figura 23.	100
Espectro IR del compuesto estructura Dimetil 2,2'-((((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato 3i	101
Figura 24.	102
Espectro ^1H -RMN del compuesto estructura Dimetil 2,2'-((((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato 3i	102
Figura 25.	103
Espectro ^1H , ^1H -COSY del compuesto estructura Dimetil 2,2'-((((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato 3i	103
Figura 26.	104
Espectro ^{13}C -RMN del compuesto estructura Dimetil 2,2'-((((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato 3i	104
Figura 27.	105
Espectro ^1H - ^{13}C -HSQC del compuesto estructura Dimetil 2,2'-((((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato 3i	105
Figura 28.	107
Gota de crudo en una solución con 50 ppm de 3j en solución agua/metanol (70/30) luego de una hora de estabilización.....	107
Figura 29.	110
Tensión interfacial de las soluciones de los compuestos 3e-j.....	110
.....	110

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura 30.	111
Ángulo de contacto para los sistemas: Solución 50 ppm 3h-crudo-roca(arenisca).	111
Figura 31.	114
Ángulo de contacto para los sistemas: Soluciones/compuestos 3e-i -crudo-roca(arenisca).	114
Figura 32.	116
Montaje para la medición de tensión superficial con tensiómetro de Anillo/Placa LAUDA TC 1	
Modelo: LMT 870.....	116
Figura 33.	118
Tensión superficial de las soluciones de los compuestos 3e-j	118
Figura 34.	119
Emulsiones 5 minutos después de ser formadas.	119
Figura 35.	119
Emulsiones 2 horas después de ser formadas.	119
Figura 36.	119
Emulsiones 6 horas después de ser formadas.	119
Figura 37.	120
Emulsiones 24 horas después de ser formadas.	120
Figura 38.	120
Emulsiones 48 horas después de ser formadas.	120

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

Lista de Esquemas

Esquema 1. Síntesis de α -Sulfonatos de ácidos grasos.	34
Esquema 2. Síntesis de surfactantes N-acil tirosina.	35
Esquema 3. Síntesis de surfactante Gemini sulfonato tipo (m-3-m).	36
Esquema 4. Síntesis de surfactantes Gemini carboxilato.	37
Esquema 5. Esquema general para la formación de los precursores <i>N,N</i> -bis-hetarilidenaminas 1a-c	50
Esquema 6. Formación del aldehído 2-(4-formilfenoxi)acetato.	51
Esquema 7. Esquema general para la formación de los núcleos moleculares <i>N,N</i> -aquil-bis-(<i>N</i> -metilaril)acilamidas 3a-j	54
Esquema 8. Ruta general para la síntesis de las <i>N,N</i> -aquil-bis-(<i>N</i> -metilaril)acilamidas.	73
Esquema 9. Posible mecanismos para la formación de las estructuras <i>N,N</i> -bis-hetarilidenaminas 1a-b precursoras.	75
Esquema 10. Mecanismos de síntesis para la formación de los cloruros de ácido graso.	80
Esquema 11. Mecanismos de síntesis para la formación de los núcleos <i>N,N</i> -aquil-bis-(<i>N</i> -metilaril)acilamidas 3a-j	82
Esquema 12. Síntesis para la sulfonación de los núcleos <i>N,N</i> -aquil-bis-(<i>N</i> -metilaril)acilamidas 3a-d	88
Esquema 13. Síntesis de <i>N,N</i> -aquil-bis-(<i>N</i> -metilaril)acilamidas carboxilatos.	91
Esquema 14. Síntesis de Diamina precursora.	91
Esquema 15. Posible producto generado en la aminación con ácido 4-formilbenzoico y etilendiamina. .	92
Esquema 16. Síntesis de metil 4-formilbenzoato y aminación reductiva con etilendiamina.	93
Esquema 17. Síntesis de ésters de Williamson con 4-hidroxibenzaldehído y ácido cloroacético.	93
Esquema 18. Síntesis de ésters de Williamson con las moléculas 3e-h y ácido cloroacético.	94

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO
Lista de Tablas

Tabla 1.....	50
Relación de compuestos 1a-c con su respectivo R.	50
Tabla 2.....	55
Relación de compuestos 3a-j con su respectivo R y n.....	55
Tabla 3.....	57
Relación de ácidos grasos con su respectivo n.	57
Tabla 4.....	68
Propiedades del crudo empleado para los ensayos de IFT y ángulo de contacto.	68
Tabla 5.....	69
Composición del crudo empleado para los ensayos de IFT y ángulo de contacto.	69
Tabla 6.....	70
Caracterización mineralógica (DRX) y (FRX) de la roca para los ensayos de IFT y ángulo de contacto.	70
Tabla 7.....	76
Parámetros fisicoquímicos de los precursores N,N-bis-hetarilidenaminas 1a-b	76
Tabla 8.....	83
Parámetros fisicoquímicos de los núcleos N,N-aquil-bis-(N-metilaril)acilamidas 3a-j	83
Tabla 9.....	89
Condiciones de reacción utilizadas para el proceso de sulfonación compuesto 3a-d	89
Espectro IR del compuesto estructura Dimetil 2,2'-((((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato 3i	101

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Tabla 11.	112
Resultados de ángulo de contacto para los sistemas: Soluciones/compuestos 3e-i -crudo- roca(arenisca).	112
Tabla 12.	113
Condiciones de humectabilidad.	113
Tabla 13.	116
Resultados de tensión superficial de las soluciones de los compuestos 3e-j	117

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Lista de Apéndices

Apéndice A. Espectro de IR, 1H-RMN y 13C-RMN del compuesto N,N-dibenciletano-1,2-diamina (1a) .	134
Apéndice B. Espectro de IR, del compuesto 4,4'-((etano-1,2-diilbis(azanediil))bis(metileno))difeno (1b).	137
Apéndice C. Espectro de IR, 1H-RMN del compuesto Dimetil2,2'-(((etano-1,2-diilbis(azanediil))bis(metileno))bis(4,1-fenileno))bis(oxi))diacetato (1c).	138
Apéndice D. Espectro de IR, 1H-RMN y 13C-RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-bencildecanamida) (3a).	140
Apéndice E. Espectro de IR, 1H-RMN y 13C-RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-bencildodecanamida) (3b).	143
Apéndice F. Espectro de IR, 1H-RMN y 13C-RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-benciltetradecanamida) (3c).	146
Apéndice G. Espectro de IR, 1H-RMN y 13C-RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-bencilpalmitamida) (3d).	149
Apéndice H. Espectro de IR, 1H-RMN y 13C-RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-(4-hidroxibencil)decanamida) (3e).	151
Apéndice I. Espectro de IR, del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-(4-hidroxibencil)dodecanamida) (3f).	154
Apéndice J. Espectro de IR, del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-(4-hidroxibencil)tetradecanamida) (3g).	155
Apéndice K. Espectro de IR, 1H-RMN y 13C-RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-(4-hidroxibencil)palmitamida) (3h).	156

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Apéndice L. Espectro de IR, ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN del compuesto Dimetil 2,2'-((((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato (3i).	157
Apéndice M. Espectro de IR y ¹ H-RMN del compuesto Dimetil 2,2'-((((etano-1,2 diilbis(palmitoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato (3j).	160

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO
LISTA DE ABREVIATURAS

Ar	Arilo
Bn	Bencilo
BOC	tert-butiloxicarbonilo
°C	Grados Celcius
Cat.	Catalizador
CCF	Cromatografía en capa fina
COSY	Correlation SpectroscopY (espectroscopia de correlación)
d	Doblete
dd	Doble doblete
ddd	Doble de doble doblete
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (Mejora sin distorsiones por transferencia de polarización)
DMSO	Dimetil sulfóxido
Et	Etilo
IR	Infrarrojo
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence (coherencia heteronuclear cuántica simple)

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Hz	Hertzios
J	Constante de acoplamiento
m/z	Relación masa-carga
m	Multiplete
M⁺	Ion molecular
Me	Metilo
MeCN	Acetonitrilo
MeOH	Metanol
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
p.f.	Punto de fusión
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singulete
sa	Singulete ancho
t	Triplete
t.a.	Temperatura ambiente
ta	Triplete aparente
OOIP	Aceite original en sitio (original oil in place)

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

AG	Agente gasificante
IEA	Agencia Internacional de Energía (International Energy Agency)
ANH	Agencia Nacional de Hidrocarburos
ANM	Agencia Nacional de Minería
ASP	Alcali, surfactante, Polímero
BOPD	barriles de petróleo por día
bbl	barriles de petróleo
EOR	Enhanced Oil Recovery, (recobro mejorado de petróleo)
IFT	Interfacial tension, (Tensión Interfacial)
SFT	Surface Tension, (Tensión Superficial)

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO
RESUMEN

Título: Síntesis y evaluación de las propiedades interfaciales de *N,N*-Aquil-bis-(*N*-Metilaril)acilamidas, surfactantes tipo “Gemini” con potencial aplicación en recobro mejorado*

Autor: Mary Gerly Arenas Vargas**

Palabras Clave: Síntesis acilamidas, surfactantes tipo Gemini, tensión superficial, tensión interfacial, ángulo de contacto.

Descripción:

La inyección de surfactante se encuentra dentro del proceso de EOR químico, donde se logra un aumento del transporte de crudo a través de la garganta de poro, por medio de la reducción de la tensión interfacial entre el crudo y el fluido de desplazamiento. Tomando en cuenta los antecedentes expuestos alrededor de la importancia de generar surfactantes robustos, que resulten amigables con el medio ambiente, en el presente trabajo, se desarrollaron una serie de estructuras tensoactivas tipo “Gemini” *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas con el objetivo de evaluar sus propiedades interfaciales. La síntesis de dichas moléculas se llevó a cabo a través de una aminación reductiva vía la formación de bases de Schiff empleando como precursores Benzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído y etilendiamina, seguido de una condensación convencional con cuatro ácidos grasos. La caracterización de cada uno de los compuestos se hizo a través de las técnicas espectrométricas y espectrofotométricas disponibles. Se realizaron pruebas de tensión interfacial, superficial, así como una prueba cualitativa de emulsificación para una solución específica de los compuestos sintetizados. De igual manera, se determinó el ángulo de contacto entre la gota cautiva de crudo sobre la superficie de una roca embebida en la solución de los compuestos obtenidos. Se destacan los compuestos 3i y 3h, por mostrar mejores resultados en las pruebas realizadas.

* Trabajo de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Programa académico 274-Maestría en Química.

Director: Arnold Rafael Romero Bohórquez. Doctor en Química.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Abstract

Title: Synthesis and evaluation of the interfacial properties of *N,N*-Alkyl-bis-(*N*-Methylaryl)Acylamides, "Gemini" type surfactants with potential application in enhanced recovery.

Author(s): Mary Gerly Arenas Vargas ††

Key Words: Acylamide synthesis, Gemini-type surfactants, surface tension, interfacial tension, contact angle.

Description:

Surfactant injection is part of the chemical EOR process, where an increase in crude oil transport through the pore throat is achieved by reducing the interfacial tension between the crude oil and the displacement fluid. Taking into account the background of the importance of generating robust surfactants, which are environmentally friendly, in the present work, a series of “Gemini”-type *N,N*-Alkyl-bis-(*N*-Methylaryl)Acylamides surfactant structures were developed with the aim of evaluating their interfacial properties. The synthesis of these molecules was carried out by reductive amination via Schiff base formation using Benzaldehyde, 4-hydroxybenzaldehyde and ethylenediamine as precursors, followed by conventional condensation with four fatty acids. The characterization of each of the compounds was done through the available spectrometric and spectrophotometric techniques. Interfacial and surface tension tests were carried out, as well as a qualitative emulsification test for a specific solution of the synthesized compounds. Likewise, the contact angle between the captive drop of crude oil on the surface of a rock embedded in the solution of the compounds obtained was determined. Compounds 3i and 3h stand out for showing better results in the tests carried out.

* Degree Work

††Science Faculty. Chemistry School, Academic Program 274-Master's Degree in Chemistry.

Director: Arnold Rafael Romero Bohórquez. PhD in Chemistry.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO **Introducción**

Siendo la industria del petróleo uno de los mercados más fuertes e impactantes sobre la economía mundial, es innegable que el sostenimiento de la industrialización depende de esta fuente energética manifestándose así el afán de incrementar la producción de crudo, con el fin de saciar las necesidades globales. Sin embargo, las energías limpias o emergentes están tomando ímpetu y abriéndose camino en estos tiempos de notables cambios, donde también el concepto de eficiencia energética se ha potenciado desde el 2022, con nuevas políticas gubernamentales encaminadas a procesos eficientes energéticamente. Pese a esta nueva perspectiva, la demanda mundial de petróleo sigue en ascenso de 2,2 mb/d hasta 101,8 mb/d en 2023, liderada por el resurgimiento del consumo chino, el combustible para aviones y las materias primas petroquímicas (International Energy Agency, 2023).

Colombia tiene como reto generar una producción sostenible de crudo, ya que cuenta con 1.782 millones de barriles de reservas probadas, equivalentes a 5.7 años de consumo (Agenda Nacional de Hidrocarburos, 2017), cifras que muestran la necesidad de desarrollar metodologías eficientes tanto en exploración como explotación que eviten futuras importaciones de petróleo. La implementación de la recuperación mejorada o terciaria de petróleo (EOR) representa un avance significativo en la optimización de la extracción de hidrocarburos. A medida que los campos petrolíferos maduran, la extracción convencional deja atrás un porcentaje significativo de petróleo en el yacimiento. La EOR permite aumentar la eficiencia de extracción, permitiendo recuperar un mayor porcentaje de petróleo originalmente en el lugar, lo que se traduce en una optimización de los recursos y una mayor rentabilidad económica. La implementación de la EOR postulada desde los años 50s como un

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECObRO MEJORADO

método fundamental para garantizar un suministro continuo de crudo, tiene en cuenta que en la recuperación primaria, sólo se obtiene una producción entre el 5% y 30%, mientras que, en la recuperación secundaria, generalmente se alcanza de un 40% a 60 % de recuperación total (Bachari, Isari, Mahmoudi, Moradi, & Mahvelati, 2019).

En Colombia el factor de recobro es muy bajo, de cada 100 barriles confirmados solo se extraen 19 a la superficie, además, las proporciones de crudos convencionales han mostrado un descenso progresivo mientras que para el total de no convencionales (crudos pesados) se ha estimado que tendrán un aumento del 53% al 69% del total de la producción. Cálculos aproximados mostraron que las reservas de crudos pesados en el país llegaron a ser el 60% del total en el 2018 (Muñoz, 2017). Los principales métodos de EOR incluyen: inyección de gas (como CO₂ o gas natural), la inyección térmica (como el vapor de agua) que busca disminuir la viscosidad del crudo facilitando su flujo y el EOR químico (cEOR) que busca alterar la tensión interfacial y mejorar la movilidad del petróleo. Dentro de este último método se encuentra la inyección de surfactantes, el cual es uno de los procesos con mayor eficiencia a la hora de incrementar el factor de recobro. La industria petrolera posee un amplio desarrollo en la implementación de surfactantes como técnicas terciarias que pueden mejorar la producción de hidrocarburos, aumentando el número capilar y disminuyendo la tensión interfacial (IFT) de aceite/agua. Su fundamento se basa en aprovechar las propiedades de las microemulsiones formadas entre crudo, agua y el surfactante inyectado (Kothencz, Nagy, Bartha, & Vágó, 2017). Sin embargo, las problemáticas existentes, como la precipitación de surfactantes por cationes divalentes presentes en las salmueras de formación, la inestabilidad de éste al someterse a condiciones de alta salinidad dentro del pozo, la adsorción en la formación rocosa, y la toxicidad en la biodegradabilidad de los compuestos

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

tensoactivos, a pesar de las múltiples investigaciones científicas en este campo aún son difíciles de superar. Estos inconvenientes han que los procesos de inyección sean inviables económicamente, debido a que demandarían altas cantidades de surfactantes para la producción de cuotas pequeñas del petróleo incremental (petróleo adicional debido al proceso de recuperación mejorada) (Hirasaki, Miller, & Pope, 2005).

No obstante, actualmente se han venido adelantando estudios sintéticos en un nuevo grupo de surfactantes denominados “Gemini”, identificados en 1991 por Bunton y colaboradores. Su desarrollo en los últimos años ha despertado el interés de investigadores y expertos en el área de surfactantes al presentar propiedades, como baja concentración micelar crítica, buena solubilidad en agua, alta eficiencia en la reducción de la tensión interfacial de aceite/agua y propiedades reológicas de interés como viscosidad, gelificación, entre otras (Menger, Keiper, & Azov, 2000).

Con base en todos los trabajos alrededor de los surfactantes tipo “Gemini” que se encuentra en la literatura, donde se plantea su potencial aplicación en la recuperación mejorado de petróleo, y teniendo en cuenta las necesidades de avanzar en el desarrollo sintético de nuevos surfactantes a partir de materias primas renovables, en este trabajo de investigación se pretende llevar a cabo la síntesis y determinación de las propiedades interfaciales y de agregación de nuevos surfactantes N,N-aquil-bis-(N-metilaril)acilamidas empleando reacciones convencionales y metodologías sintéticas ambientalmente amigables.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

1. Marco Teórico

1.1. Recobro Mejorado de Petróleo (EOR)

La producción de petróleo es un proceso complejo y multivariable que se lleva a cabo desde la identificación de un posible yacimiento hasta la extracción del crudo y su tratamiento. Este proceso se puede dividir en tres fases principales: exploración, perforación y producción. En la fase de producción el petróleo crudo es llevado a la superficie, separado de otros fluidos (como el agua o el gas natural), y luego tratado y almacenado para su transporte. La producción puede dividirse en tres etapas:

- Producción primaria: aprovecha la capacidad intrínseca de la reserva para la producción de hidrocarburos, promoviendo el ascenso de natural de estos a superficie principalmente debido a la presión natural del yacimiento o a través de ayudas mecánicas.
- Producción secundaria: se implementa cuando las pérdidas de presión y el alto nivel de captura del crudo limitan la producción de forma natural, dando lugar a inyección de agua o gas y forzar la salida de petróleo adicional a la superficie (Hirsch et al., 2007).
- Recuperación mejorada o terciaria (EOR): consiste en inyectar un fluido en un yacimiento de petróleo con el propósito de aumentar la recuperación de petróleo por encima de lo que se obtendría manteniendo la presión mediante inyección de agua o gas. Los procesos EOR se enfocan en el sistema roca/petróleo/inyectable, teniendo como objetivo la reducción en la saturación de petróleo por debajo de la saturación de petróleo residual (S_{or}), usando métodos que logren vencer las fuerzas capilares responsables de la

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

retención del petróleo residual en los yacimientos (Hite et al., 2003) (Kokal & Al-Kaabi, 2010).

La mayoría de los procesos de recobro mejorado se propusieron por primera vez en de la década de 1970 (Muggeridge et al., 2006), implementando para los crudos más ligeros procesos como inyección de gas miscible (Stalkup, 1983), inyección de gas alternada de agua (WAG) (Christensen et al., 2001), inyección de polímeros (Rellegadla et al., 2017), desviación del flujo a través de geles de polímeros (Zhang & Bai, 2011) y el uso de surfactantes (Iglauer et al., 2010). Para los crudos pesados se incluyeron procesos como la inyección de vapor y la inyección de aire que conduzca a la combustión *in situ* (Ambastha, 2008).

1.1.1. Métodos de Recobro Mejorado

Dentro de los métodos EOR se han utilizado diversos procesos y tecnologías para aumentar o mantener la recuperación de los campos existentes. Una clasificación general se distribuye en métodos térmicos y no térmicos (Figura 1). Los tratamientos térmicos se destinan de manera principal a crudos pesados y arenas bituminosas, sin embargo, en casos especiales resultan convenientes en crudos más ligeros. Dentro de los procesos que hacen parte de este tipo de tratamiento los métodos basados en vapor han mostrado mayor éxito comercial (Thomas, 2007) (Ali & Thomas, 1996).

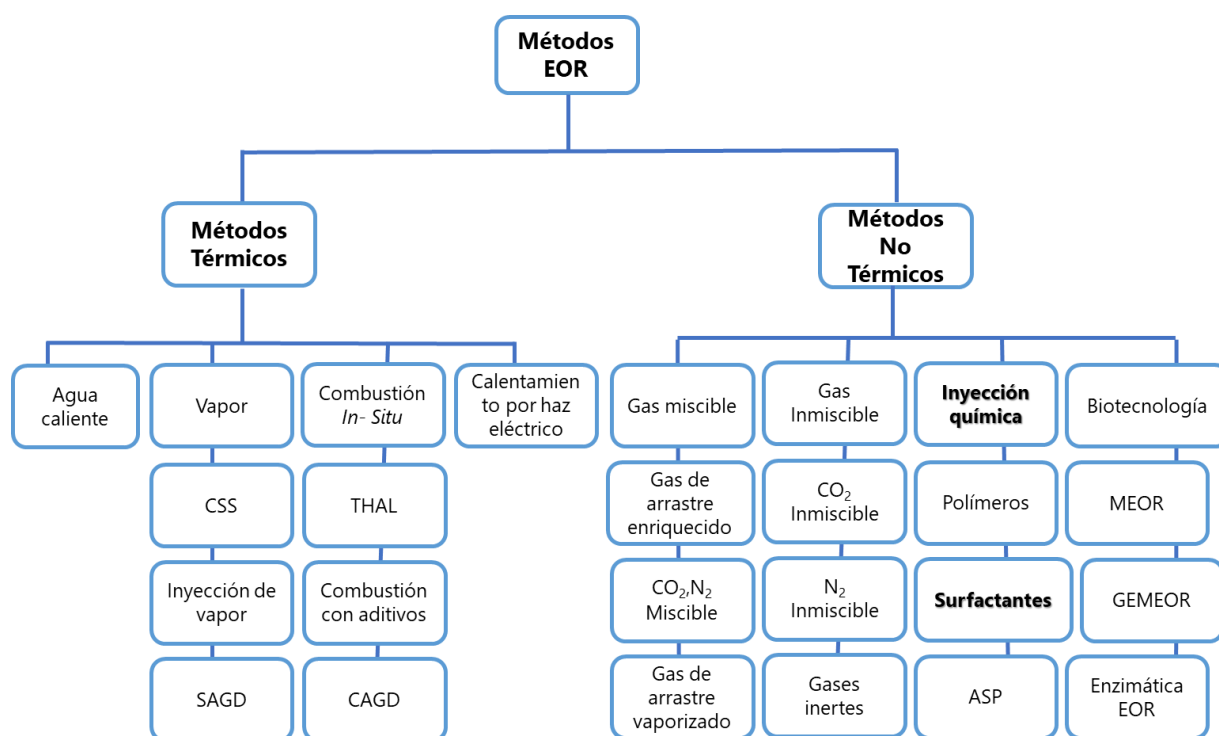
Los métodos no térmicos, por el contrario, se designan esencialmente a campos con crudos ligeros, y aunque en crudos pesados se ha tenido un éxito limitado, los métodos de

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

inyección de gas inmiscible, las inyecciones de CO₂ han mostrado buenos resultados. Entre los métodos no térmicos la inyección de agentes miscibles y los métodos químicos han exhibido un éxito notable, sin embargo, la aplicabilidad de agentes miscibles se ha visto reducida por el alto costo de los disolventes y su limitada disponibilidad, mientras que los métodos químicos son bastante promisorios (Nwidee et al., 2016) (Dong et al., 2019).

Figura 1.

Clasificación general de los procesos de recobro mejorado.



Procesos Térmicos

Los métodos EOR térmicos se han usado de manera amplia y extendida durante décadas y tienen como enfoque suministrar calor al yacimiento, logrando una mayor movilidad de crudo en el depósito. Esta se puede efectuar a través de la reducción en la viscosidad del hidrocarburo,

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

logrando una expansión en la roca de la reserva o vaporizando parte del petróleo (Hu et al., 2020). Dentro de esta metodología los procesos acuosos resultan ser los más aplicables, como la estimulación cíclica de vapor (CSS), la inyección de agua caliente, la inyección continua de vapor, el drenaje por gravedad asistido por vapor (SAGD) y la combustión *in situ* en algunos casos (Mokheimer et al., 2019).

La inyección de vapor consiste en inyectar vapor de agua en el yacimiento, lo que calienta el petróleo, disminuyendo su viscosidad y permitiendo que fluya más fácilmente. Es uno de los métodos más utilizados debido a su eficiencia y rentabilidad. La inyección de agua caliente con un mecanismo similar a la inyección de vapor en el que se inyecta agua a alta temperatura buscando los mismos beneficios. En la combustión *in situ* se introduce aire u oxígeno en el yacimiento y se inicia una combustión controlada buscando que el calor generado por la combustión reduzca la viscosidad del petróleo.

Los métodos no acuosos proveen la energía térmica al yacimiento sin suministrar agua o sus derivados, la calefacción se obtiene de manera eléctrica o electromagnética. Sin embargo, se han aplicado muy pocas veces, y se requiere de mayor investigación y refinamiento de los procesos (Bera & Babadagli, 2015).

Procesos no Térmicos

Los métodos EOR no térmicos presentan una aplicabilidad mucho menor que los respectivos métodos térmicos, ya que requieren un desarrollo investigativo riguroso para establecer un proceso óptimo, teniendo como objetivo la reducción de la tensión interfacial y el mejoramiento del índice de movilidad (Selby et al., 1989). Estos procesos no requieren la adición de calor al yacimiento. En lugar de eso, se emplean agentes físicos o químicos para mejorar la

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

recuperación. Los principales procesos no térmicos se basan en la inyección de gas miscible e inmisible, así como la inyección de agentes químicos y procesos biotecnológicos (Naqvi, 2012). La inyección de gas miscible emplea generalmente dióxido de carbono (CO_2) y gas hidrocarbonado donde la miscibilidad se logra cuando el fluido inyectado se mezcla completamente con el aceite *in situ*. Mientras que para el desplazamiento inmisible se utilizan gases inertes y de combustión (Alvarado & Manrique, 2010).

El uso de agentes químicos son procesos que involucran la inyección de soluciones poliméricas, surfactantes o álcalis. Entre los más comunes están los polímeros, que aumentan la viscosidad del agua, desplazando más eficientemente el petróleo; y los surfactantes, que reducen la tensión interfacial entre el petróleo y el agua, facilitando la movilidad del petróleo. (Elraies & Tan, 2012). Los métodos microbiológicos consisten en la inyección de microorganismos que producen sustancias que mejoran la recuperación de petróleo. Aunque todavía es un campo en desarrollo, ha mostrado potencial en laboratorio y en pruebas de campo. Finalmente, los métodos de inyección de agua modificada: Se refiere a la inyección de agua con ciertas características (como salinidad modificada) que permiten una mejor recuperación del petróleo. Cada método de EOR tiene sus propias ventajas, limitaciones y aplicaciones ideales, dependiendo de las características del yacimiento, como la temperatura, presión, tipo de petróleo y condiciones geológicas. Por lo tanto, la elección del método adecuado es crucial para lograr una mejora significativa en la recuperación de petróleo.

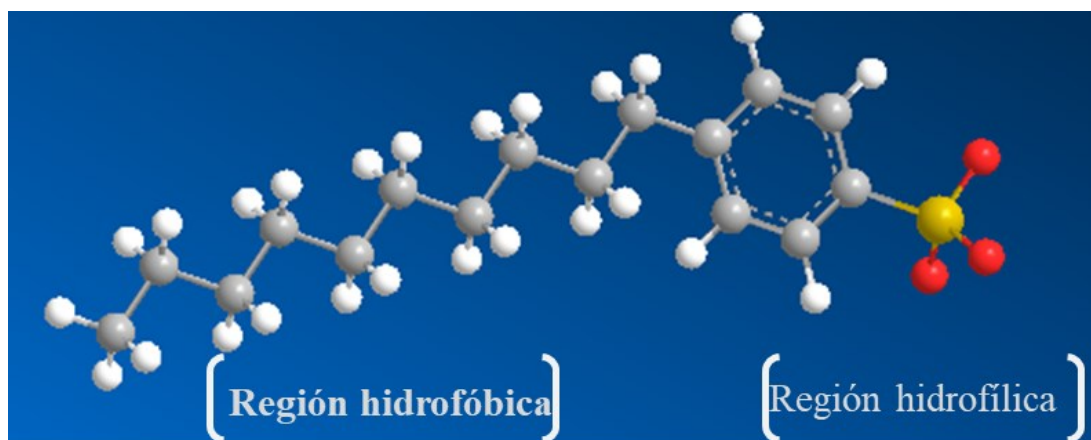
1.2. Surfactantes

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Los surfactantes desempeñan un papel fundamental en muchos campos de la ciencia y la tecnología, en especial en la industria petrolera, donde se utilizan para mejorar la recuperación de petróleo. El término surfactante se dirige a un grupo de moléculas anfipáticas, las cuales poseen un grupo estructural hidrofóbico no polar, usualmente una cadena hidrocarbonada o fluorocarbonada, lineal o ramificada que contiene entre 8 y 18 átomos de carbono; y una porción iónica o polar hidrofílica (Figura 2) (Rosen & Kunjappu, 2012).

Figura 2.

Representación de una molécula anfipática.



Dependiendo de las características de carga del grupo hidrofílico, los surfactantes pueden clasificarse como surfactantes iónicos, no iónicos y zwitteriónicos. Los tensioactivos iónicos se subclasifican en aniónicos, cuando el grupo hidrofílico se disocia en aniones en soluciones acuosas, y catiónicos los cuales se disocian en cationes. Los grupos hidrofílicos comunes para surfactantes iónicos son carboxilato ($-\text{COO}^-$), sulfato ($-\text{OSO}_3^-$), sulfonato (SO_3^-), carboxbetaína ($-\text{NR}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), sulfobetaína ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3^-$) y amonio cuaternario ($-\text{R}_4\text{N}^+$). En los zwitteriónicos pueden estar presentes, tanto cargas positivas como negativas, como

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

ejemplo se tienen aminoácidos de cadena larga y sulfobetáinas, Entre los surfactantes no iónicos más reportados, se tiene el monoglicérido de ácido graso de cadena larga, alquilfenol polioxietilenado y alcohol polioxietilenado (Barel, Paye, & Maibach, 2014). Entre la diversa gama de surfactantes disponibles, los surfactantes tipo “Gemini” han captado la atención debido a su eficacia superior en comparación con los surfactantes monoméricos tradicionales.

1.2.1. Surfactantes Gemini.

Los surfactantes “Gemini”, también conocidos como surfactantes dímeros o bísimos, representan una clase relativamente nueva de tensoactivos, reportados por primera vez en 1991 por Bunton y colaboradores (Bunton et al., 1971). Su estructura de bis-surfactante se conforma por dos grupos anfipáticos idénticos o diferentes, los cuales se conectan por medio de un espaciador diverso, el cual puede ser hidrofóbico o hidrofílico, rígido o flexible. El término “Gemini” es propio de surfactantes donde la conexión entre el espaciador y las estructuras anfipáticas se establecen cerca a los grupos hidrofílicos de cabeza (Kamal, 2017). Debido a esta estructura dímica, poseen características mejoradas en comparación con los surfactantes monoméricos, como una mayor eficiencia de reducción de la tensión superficial y la tensión interfacial, así como una excelente solubilidad en diversas soluciones. Una representación esquemática se muestra en la figura 3.

Figura 3.

Representación esquemática de surfactantes tipo “Gemini”.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO



Generalmente en este tipo de surfactantes, se usan como grupos hidrofílicos: cabeza fosfatos, sulfonatos, carboxilato, sulfato, etil amonio, metil amonio, pirrolidinio, hexahidropiridina e imidazolio y algunos espaciadores comúnmente son: el oligostireno, oligo (etilenopropilenglicol) y poli (dimetil siloxano) (Dahan & Sundararajan, 2014).

Al igual que los surfactantes monoméricos, su clasificación deriva de las diferentes cargas en los grupos polares, como catiónicos, aniónicos, no iónicos y zwitterionicos. Los “Gemini” catiónicos están compuestos principalmente por sales de amonio cuaternario, mientras que los aniónicos usualmente se dividen en cuatro tipos: sulfatos, sulfonatos, carboxilatos y éster fosfato. Los no iónicos comúnmente son derivados de carbohidratos mientras que los “Gemini” zwitterionicos no son tan comunes (Cai et al., 2013).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

1.3. Inyección de surfactantes en EOR.

La aplicación de surfactantes en los sistemas EOR es una técnica que puede controlar el comportamiento de fase dentro del yacimiento, a través de la inyección de surfactantes y/o co-surfactantes. Es importantes entender que después del proceso de inyección de agua o recuperación secundaria, las fuerzas capilares aumentan, reteniendo entre el 50% y el 70% de petróleo residual (Schramm, 2000). Por lo tanto, la adición de un agente tensoactivo puede ayudar a propiciar una mayor recuperación de petróleo a través de cuatro mecanismos (Bashir et al., 2021):

1. Reducción de la tensión interfacial: Generar una tensión interfacial muy baja (<0.001 mN/m) entre el petróleo y la solución de inyección. Uno de los desafíos más significativos en EOR es la alta tensión interfacial entre el agua y el petróleo, que puede impedir la extracción eficiente del petróleo atrapado. Los surfactantes tipo “Gemini” han demostrado ser altamente eficientes en la reducción de esta tensión interfacial, facilitando la movilidad del petróleo hacia el pozo.
2. Formación de microemulsiones: Los surfactantes tipo “Gemini” son capaces de formar microemulsiones estables con petróleo y agua. Estas microemulsiones mejoran la recuperación del petróleo al actuar como agentes desplazantes, ayudando a movilizar el petróleo atrapado en los poros del yacimiento.
3. Alteración de la mojabilidad: El proceso de EOR también se puede beneficiar al cambiar la mojabilidad de la roca del yacimiento. La presencia de surfactantes puede hacer que las rocas sean más hidrofílicas (mojables al agua) en lugar de oleofílicas (mojables al aceite), lo que facilita la expulsión del petróleo.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

4. Eficiencia a condiciones extremas: Los yacimientos petrolíferos pueden presentar condiciones extremas de salinidad, temperatura y pH. Algunos surfactantes tipo “Gemini” han demostrado ser eficaces en estas condiciones extremas, lo que los hace particularmente útiles para aplicaciones de EOR en yacimientos difíciles.
5. Economía en concentración: Debido a su estructura dímica y alta eficiencia, se requieren concentraciones más bajas de surfactantes tipo “Gemini” en comparación con surfactantes monoméricos tradicionales, lo que puede traducirse en ahorros significativos.

En consecuencia, la inyección de surfactantes se ha propuesto como un método efectivo en recobro mejorado; sin embargo, el comportamiento óptimo de un tensoactivo depende tanto de las condiciones del yacimiento como de las características del crudo (Ko et al., 2014). Una de las mayores desventajas que presenta esta tecnología es la adsorción del surfactante y/o co-surfactante en la roca durante el proceso de inyección, así como la separación cromatográfica de estos componentes en el yacimiento. También, muchos tensoactivos resultan poco resistentes a las condiciones de yacimiento, como altas temperaturas, presiones y salinidades (Sandersen, 2012).

1.4. Antecedentes sintéticos de Surfactantes tipo Gemini empleando aminas y ácidos de cadena larga.

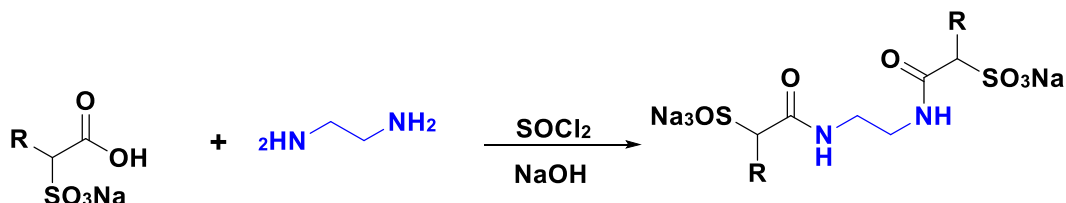
Okano y colaboradores (1996) reportaron uno de los primeros trabajos sintéticos de estructuras tipo “Gemini” con grupos funcionales tipo ésteres y amida, a partir de ácidos grasos

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

o sus derivados éster metílico y etilendiamina como precursores (Esquema 1). La presencia de grupos amida y grupos ésteres en los α -sulfonatos obtenidos, facilitaron la hidrólisis y la degradación de dichos materiales, y por lo tanto, fueron denominados como surfactantes ecoamigables (Okano, Egawa, Fujiwara, & Fukuda, 1996).

Esquema 1.

Síntesis de α -Sulfonatos de ácidos grasos.

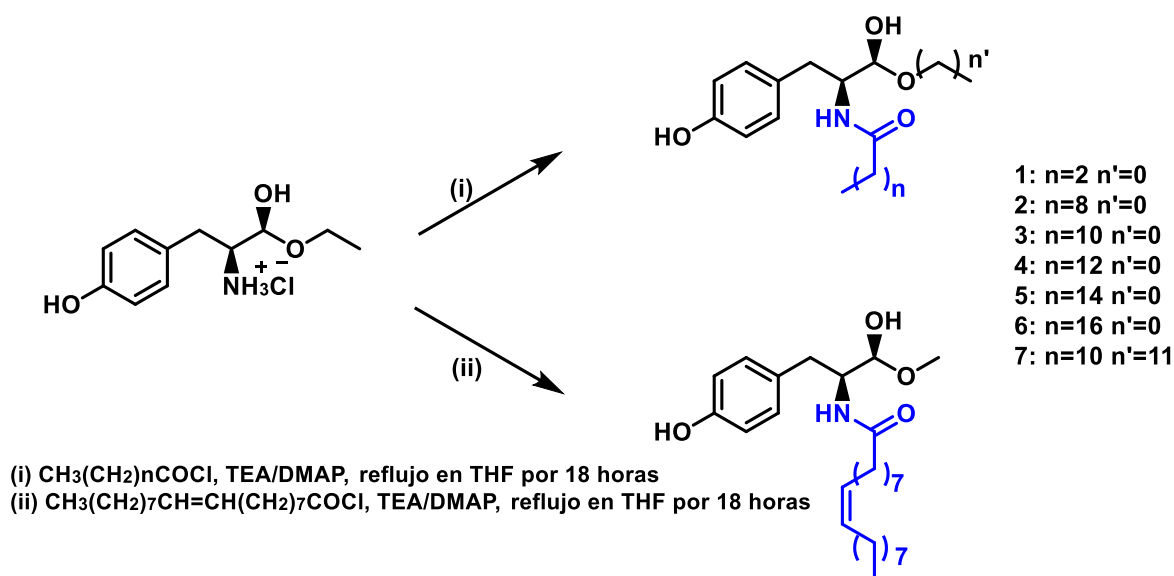


Más recientemente Joondan y colaboradores reportaron una serie de nuevos surfactantes derivados de N-acil tirosina con diferentes longitudes de cadena, entre 10 y 18 átomos de carbono. Las propiedades fisicoquímicas y antibacterianas fueron evaluadas encontrando resultados interesantes. La ruta de síntesis se muestra en el (Esquema 2) (Joondan, Jhaumeer-Laulloo, Caumul, & Akerman, 2017).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Esquema 2.

Síntesis de surfactantes N-acil tirosina.

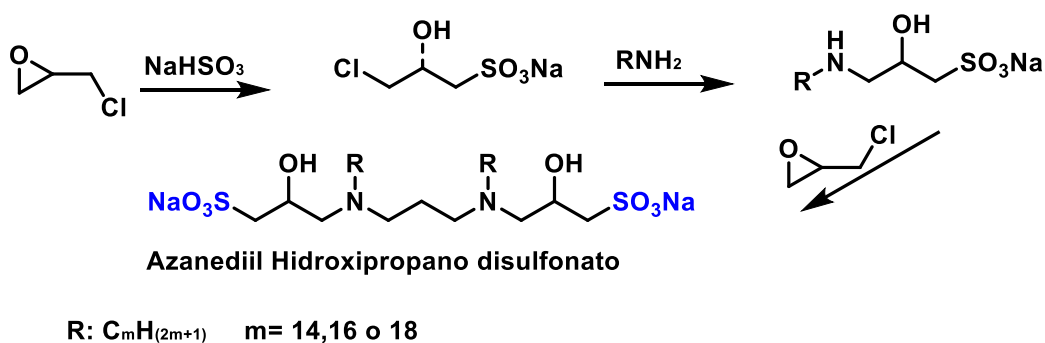


Mpelwa y colaboradores publicaron este año la síntesis de surfactantes “Gemini” del tipo m-3-m (Esquema 3), usando como precursores epiclorhidrina y aminas grasas. Dichos compuestos mostraron propiedades reológicas interesantes, así como valores bajos de CMC, y tensión interfacial en el rango de 10^{-3} mN/m. Su buen comportamiento fue atribuido a la sinergia entre los grupos hidrófilos aniónicos y no iónicos presentes en la estructura (Mpelwa et al, 2020).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Esquema 3.

Síntesis de surfactante “Gemini” sulfonato tipo (m-3-m).

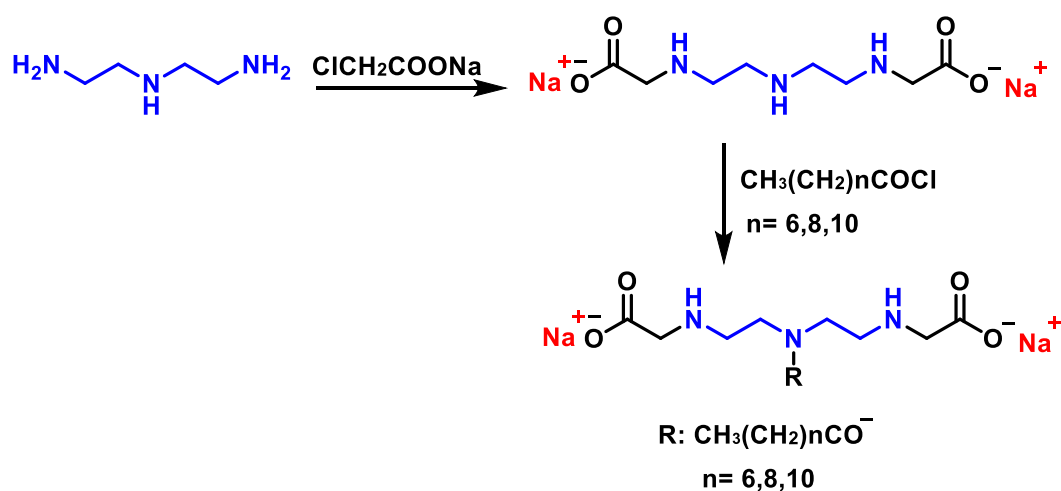


La tendencia en la elaboración de moléculas tensoactivas se dirige a la síntesis de carboxilatos, como ejemplo se tiene el trabajo desarrollado por Xie y colaboradores para la obtención de surfactantes “Gemini” carboxilato (Esquema4), partiendo de cloruros de acilo y dietilentriamina en condiciones básicas. Los parámetros termodinámicos evaluados determinaron un proceso de micelización exotérmico y espontáneo, además de exhibir buena actividad superficial (Xie, Li, Zhu, Sun, & Qu, 2019).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Esquema 4.

Síntesis de surfactantes “Gemini” carboxilato.

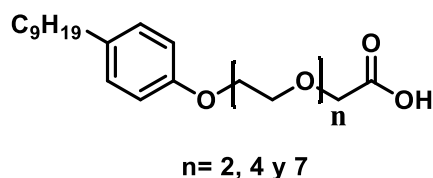


Los nonilfenoles etoxilados (NPE) considerados también alquilfenoles, son una de las clases más amplias de tensoactivos no iónicos, utilizados en la industria como detergentes y emulsionantes solubles en aceite, lubricantes, aditivos de aceite y antioxidantes para la fabricación de caucho (Blankenship & Coady, 2005) (Millward, 2019). Un estudio publicado en 2021 investigó la actividad interfacial en la reducción de la tensión interfacial y la tolerancia a la sal, de una serie de nonilfenoles etoxilados carboxilados (NPEOnC, $n = 2, 4$ y 7) (Figura 4), en la interfase n-decano/agua empleando diferentes concentraciones de NaCl, utilizando simulación de dinámica molecular. Los resultados mostraron que cuanto más larga es la cadena del segmento etoxilado (EO), mayor es la actividad en la reducción de la tensión interfacial entre la solución de tensioactivo y el n-decano, y mayor la tolerancia a la sal en la reducción de la tensión interfacial, por tanto, NPEO7C exhibió la mayor actividad (Gang et al, 2021).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura 4.

Estructura de nonilfenol etoxilado carboxilado NPEOnC, $n = 2, 4$ y 7 .



El trabajo propuesto por Correia da Silva y colaboradores enfocado a la producción de petróleo utilizando espumas estabilizadas por surfactantes, tuvo como objetivo evaluar el uso de un surfactante no iónico con alto grado de etoxilación (nonilfenol 100EO), para generar espumas divergentes en el método SAG (inyección de gas alternante de surfactante) para compararlo con el método WAG (proceso de inyección de gas alternante de agua) en las mismas condiciones de inyección. Los resultados mostraron que el método SAG, que contenía nonilfenol 100EO, incrementó la producción de aceite hasta en un 31,37%, con un menor número de ciclos de inyección, en comparación del método WAG, el cual incrementó hasta en un 27,70% la producción de aceite con un mayor número de ciclos de inyección (Da Silva et al, 2022).

En procesos EOR también se han evaluado este tipo de moléculas en proceso de adsorción a las rocas de yacimiento. Así la investigación de Coutinho de Araújo y colaboradores, mostró que para los tensioactivos nonilfenoles etoxilados (10EO, 40EO y 100EO) en rocas areniscas, la capacidad de adsorción (q , mg.g^{-1}) de estos compuestos era menor mientras mayor fuera el grado de etoxilación. Se produce un resultado contrario cuando se aumenta la concentración de la solución puesto que habría una mayor cantidad de moléculas

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

tensoactivas disponibles en el medio para adherirse a la superficie de la roca (De Araujo et al, 2022).

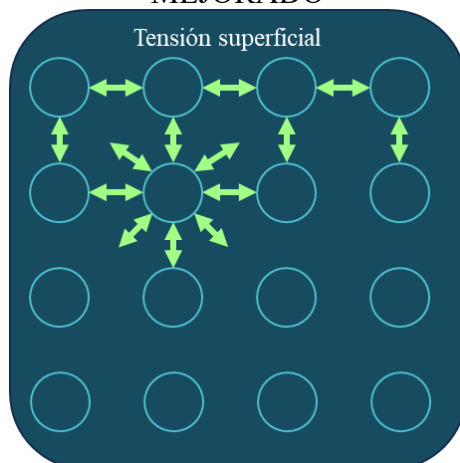
1.5. Tensión superficial

La tensión superficial es una propiedad física que se presenta en la superficie de un líquido y está relacionada con la cohesión de las moléculas en esa región. Es causada por las fuerzas de atracción entre las moléculas del líquido, que tienden a minimizar el área superficial y mantener la forma del líquido (Bormashenko, 2018). Cuando las moléculas de un líquido están en el interior, están rodeadas por otras moléculas en todas las direcciones, por lo que experimentan fuerzas de atracción equilibradas. Sin embargo, en la superficie del líquido, las moléculas no están rodeadas completamente por otras moléculas y, por lo tanto, experimentan una fuerza de atracción neta hacia el interior del líquido (Figura 5) (Oguz, 1989).

Figura 5.

Fuerzas moleculares en un líquido.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO



Esta atracción desequilibrada en la superficie causa una "superficie" o "capa" que actúa como una especie de membrana elástica. Esta membrana tiene la capacidad de soportar cierta tensión o fuerza antes de romperse. La cantidad de fuerza necesaria para romper esta membrana se conoce como la tensión superficial del líquido. Se expresa como energía superficial por unidad de área y alternativamente como fuerza por unidad de longitud. La tensión superficial de los líquidos puede medirse directamente y expresarse en unidades de trabajo o energía por unidad de área (erg/cm^2), que luego se simplifica ($\text{erg}/\text{cm}^2 = \text{dina}/\text{cm}$) (Ebnesajjad, 2011).

1.5.1. Medición de tensión superficial

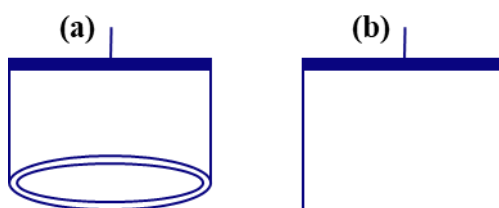
Los métodos de anillo de du Nouy y de placa de Wilhelmy son ampliamente utilizados para medir la tensión superficial en interfaces líquido-aire, donde ambas técnicas se basan en sacar un objeto de geometría definida de la superficie de los líquidos y medir la fuerza de tracción ejercida sobre dicho objeto. Estos métodos también son conocidos como métodos de

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

fuerza de tracción. En el método de Wilhelmy, se utiliza una placa como objeto de atracción, mientras que en la técnica de du Nouy se emplea un anillo (Figura 6) (Matijevic & Good, 2012).

Figura 6.

Esquema de (a) du Nouy Ring y (b) Placa Wilhelmy.



La **ecuación 1**, muestra la relación utilizada en el cálculo de la tensión superficial mediante el método del anillo de du Nouy, donde P_T representa la fuerza total medida sobre el anillo, P_R es el peso del anillo, R es el radio del anillo y γ_{ideal} es la tensión superficial ideal. No obstante, se debe aplicar un factor de corrección debido a que el tamaño y la forma de la superficie dentro y fuera del anillo no son iguales. Por lo que se debe corregir la tensión superficial teniendo en cuenta la forma del anillo mediante un factor (f), como se muestra en la **ecuación 2** (Lee et al, 2012).

Ecuación 1.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

$$P_T = P_R + 4\pi R\gamma_{ideal}$$

Ecuación 2.

$$\gamma = f\gamma_{ideal}$$

La **ecuación 3** define el equilibrio de fuerzas para el método de palca de Wilhelmy, donde m es la masa de la muestra, g es la aceleración gravitacional, p es el perímetro de contacto, γ es la tensión superficial del líquido, ρ es la densidad del líquido y V es el volumen mojado de la muestra (Park et al, 2018).

Ecuación 3.

$$F = p\gamma\cos(\theta) + mg - \rho Vg$$

1.6. Tensión Interfacial

La tensión interfacial, es una propiedad física que se manifiesta en la interfaz o límite de separación entre dos fases diferentes, ya sea entre dos líquidos inmiscibles, entre un líquido y un gas, o entre un líquido y un sólido (Deng et al, 2021). Cuando dos fases diferentes se encuentran en contacto, las moléculas en la interfaz experimentan fuerzas de atracción y repulsión que dan lugar a una tensión en esa región. Esta tensión interfacial tiende a minimizar el área de la interfaz, lo que lleva a la formación de formas y estructuras características. Al igual que en la tensión superficial, las fuerzas intermoleculares juegan un papel crucial en la tensión interfacial (Saien & Fadaei, 2018).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Young-Laplace propuso una definición matemática partiendo de la energía libre específica entre dos fases para un sistema de un solo componente, tomó energía libre de Helmholtz que contiene los trabajos de superficie (dA) y de volumen (PdV) (**Ecuación 4**) (Faour et al, 1996):

Ecuación 4.

$$dF = -SdT - P^{\alpha} dV^{\alpha} - P^{\beta} dV^{\beta} + \sigma dA = 0$$

Donde dF es la variación de energía libre de Helmholtz, S la entropía, T la temperatura absoluta, P^{α} y P^{β} son las presiones en cada fase, dV^{α} y dV^{β} los cambios de volumen, σ la tensión superficial y dA la variación de área superficial. En un sistema en equilibrio $dF = 0$, y bajo condiciones isotérmicas $dT=0$, por lo tanto, la **Ecuación 4** pasa a la **Ecuación 5** (Viades & Gracia, 2007):

Ecuación 5.

$$P^{\alpha} dV^{\alpha} + P^{\beta} dV^{\beta} = \sigma dA$$

Si el volumen de una fase se incrementa, necesariamente se requiere del decremento en el volumen de la otra fase, por consiguiente $-dV^{\alpha} = dV^{\beta}$. Teniendo esta consideración la **Ecuación 5** se convierte en la **Ecuación 6**, que resulta en la ecuación general de Young-Laplace para la tensión interfacial (Barbosa & Talero, 2011).

Ecuación 6.

$$\Delta P = \sigma \Delta A / \Delta V$$

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

1.7. Humectabilidad y ángulo de contacto

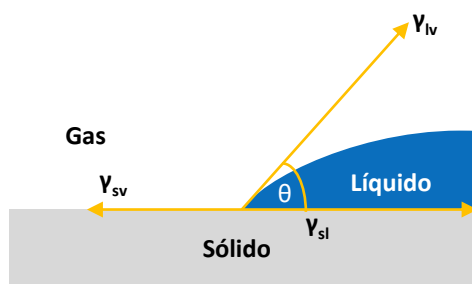
La humectabilidad, que se refiere a la tendencia de un fluido a extenderse o adherirse a una superficie sólida en presencia de otros fluidos inmiscibles, desempeña un papel crucial en la recuperación de petróleo y la productividad de los yacimientos. La mojabilidad afecta diversos aspectos, como las curvas de permeabilidad relativa, la presión capilar, la dispersión, la saturación de agua irreducible, el desplazamiento de petróleo y la saturación de petróleo reducible (Lau & Nguyen, 2017). La relación entre la humectabilidad, la presión capilar y la distribución de fluidos en los espacios porosos de la roca es fundamental para optimizar el factor de recuperación de petróleo. Sin embargo, comprender estas relaciones en el sistema de petróleo crudo-salmuera-roca (COBR) resulta complicado debido a la complejidad de la mineralogía de la roca y las estructuras de los poros (Khalil et al, 2017). La mojabilidad dentro del yacimiento puede clasificarse en tres categorías principales: mojabilidad por agua, mojabilidad por petróleo o sistemas húmedos intermedios (Lau & Nguyen, 2017).

El ángulo de contacto es un parámetro medido a través del líquido en el punto de contacto entre un interfaz líquido/vapor y una superficie sólida (Figura 7). La medición del ángulo de contacto es un método útil para caracterizar las propiedades de las superficies. Los datos obtenidos a través de esta técnica proporcionan información sobre la hidrofobicidad y la morfología de las capas superficiales (Merrett et al, 2002).

Figura 7.

Diagrama esquemático del ángulo de contacto.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO



En un sistema dado de sólido, líquido y vapor a una temperatura y presión específicas, existe un ángulo de contacto de equilibrio único, y la medición de este se realiza fácilmente al tomar la tangente del ángulo formado por una gota de líquido en contacto con la base de una superficie sólida (Tedeschi et al, 2001). El ángulo de contacto está determinado por el equilibrio mecánico de la gota bajo la acción de tres tensiones interfaciales: sólido-vapor (γ_{sv}), sólido-líquido (γ_{sl}) y líquido-vapor (γ_{lv}), donde esta relación de equilibrio es conocida como la ecuación de Young (**Ecuación 7**) (Yuan & Lee, 2013):

Ecuación 7.

$$\gamma_{lv}\cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Las tensiones interfaciales líquido-vapor, sólido-vapor y sólido-líquido están representadas como γ_{lv} , γ_{sv} y γ_{sl} respectivamente, y θ es el ángulo de contacto. En términos de yacimientos y recuperación de petróleo, una roca es fuertemente mojable por agua si el ángulo de contacto es $\theta = 0-70^\circ$, tiene humectabilidad intermedia cuando $\theta = 70-110^\circ$ y es fuertemente mojable por aceite si $\theta = 110-180^\circ$ (Schön, 2015).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

1.7.1. Método de gota o colgante y gota cautiva

El método de gota colgante es una técnica experimental ampliamente usada para determinar tensión superficial e interfacial. En este método se deja la gota de un líquido suspendida en el extremo de un tubo capilar o aguja, y la tensión se determina mediante la elongación vertical o deformación producida por la fuerza de gravedad (Figura x) (Morita et al, 2002).

Para una gota colgante, el balance entre la tensión superficial y las fuerzas externas, como la gravedad, está expresado matemáticamente por la ecuación de capilaridad de Young-Laplace, la cual establece el equilibrio mecánico para dos fluidos homogéneos separados por una interfase y relaciona la presión de Laplace a través de una interfaz con la curvatura de la interfaz y la tensión interfacial (**Ecuación 8**) (Yadav et al, 2020).

Ecuación 8.

$$\Delta P = \gamma (1/R1 + 1/R2)$$

El método de gota cautiva, permite medir el ángulo de contacto de una gota (burbuja) respecto a una muestra sólida (insoluble) donde todo el sistema se encuentra inmerso en una fase líquida. En este caso, el montaje requiere de una celda que contenga el líquido seleccionado, y una jeringa curva (Figura x) (Xue et al, 2014). El método permite un ambiente mucho más controlado en comparación a las mediciones por el método de gota sésil, sin embargo, se

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

requiere mayor cantidad de muestra para el respectivo análisis (Prydatko et al, 2018). Los datos de ángulo de contacto son determinados a través de softwares basados en gotas axisimétricas (Zuo et al, 2004).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

2. Materiales y Métodos

2.1. Materiales y reactivos de síntesis.

Los reactivos empleados para la síntesis de cada una de las moléculas propuestas fueron obtenidos a través de las compañías Merck y Aldrich. Todos los demás reactivos fueron utilizados directamente sin purificación previa. Los disolventes utilizados tanto en medios de reacción como en las purificaciones cromatográficas fueron destilados y secados previamente. La pureza de las sustancias sintetizadas y la composición de las mezclas de reacción se monitorearon mediante cromatografía de capa fina (CCF) sobre cromatofolios de Silufol UV254, empleando luz UV de 254 nm o empleando para su revelado vapor de yodo. Los puntos de fusión sin corregir fueron determinados en un fusiómetro Fisher-Johns. Para las separaciones cromatográficas en columna se utilizó como soporte sólido gel de sílice de 60 Mesh y como eluyentes mezclas de éter de petróleo y acetato de etilo.

2.2. Equipos y técnicas analíticas

Espectroscopia infrarroja (IR)

Los espectros infrarrojos se obtuvieron de un equipo FT-IR Bruker Tensor 27 utilizando una celda Bruker ATR Platinum. Las bandas de absorción se registraron en números de onda (cm^{-1}).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO
Espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Bruker Avance de 400 MHz. Se empleó cloroformo deuterado como disolvente. Los valores de desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm, cuya escala se ajustó tomando como referencia la señal residual del cloroformo. Los valores de las constantes de acoplamiento (J) se reportan en Hz. La multiplicidad de las señales está expresada mediante las siguientes abreviaturas: (s) singlete, (d) doblete, (t) triplete, (dd) doblete de dobletes, (ddd) doblete de dobletes, (dddd) doble de doblete de dobletes, (td) triplete de dobletes, (sa) singlete ancho, (ta) triplete aparente y (m) multiplete.

2.3. Síntesis de los compuestos de interés *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas

Esta propuesta de investigación tuvo como finalidad la construcción de las estructuras moléculas *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas con potencial actividad tensoactiva. Para la construcción de los nuevos surfactantes se emplearon rutas de síntesis sencillas como la aminación reductiva vía la formación de bases de Schiff y condensación convencional de cloruros de ácido y amina. A continuación, se describe la metodología para la formación los compuestos de interés.

2.3.1. Formación de las *N,N*-bis-hetarilidenaminas precursoras 1a-c.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

El proceso sintético inicia con la, a través de una aminación reductiva vía la formación de bases de Schiff empleando como precursores benzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído y etilendiamina, como se expone en el Esquema 5 y Tabla 1.

Esquema 5.

Esquema general para la formación de los precursores N,N-bis-hetarilidenaminas 1a-c.

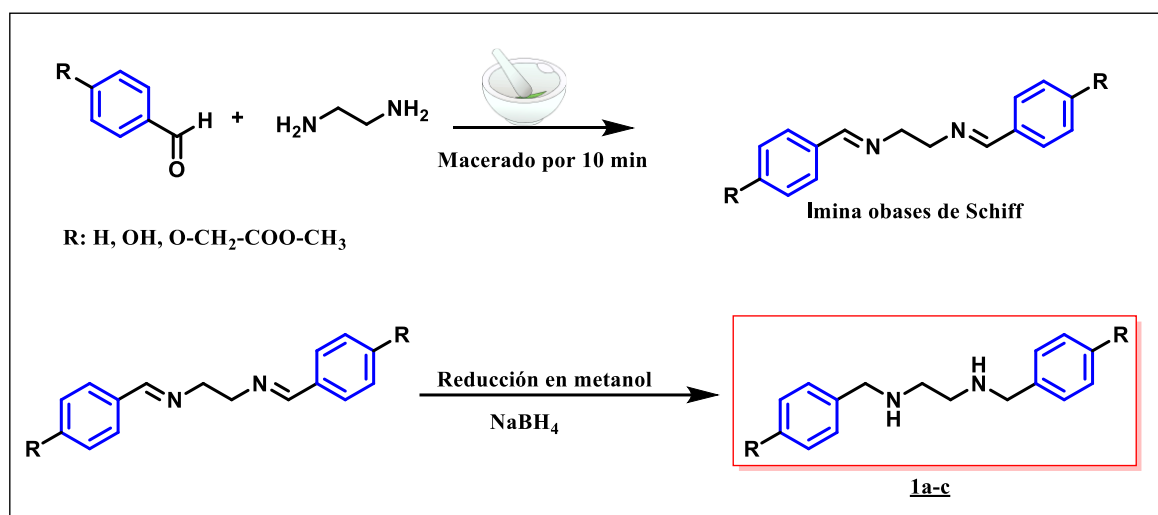


Tabla 1.

Relación de compuestos 1a-c con su respectivo R.

Comp.	R
<u>1a</u>	-H
<u>1b</u>	-OH
<u>1c</u>	-O-CH ₂ -COO-CH ₃

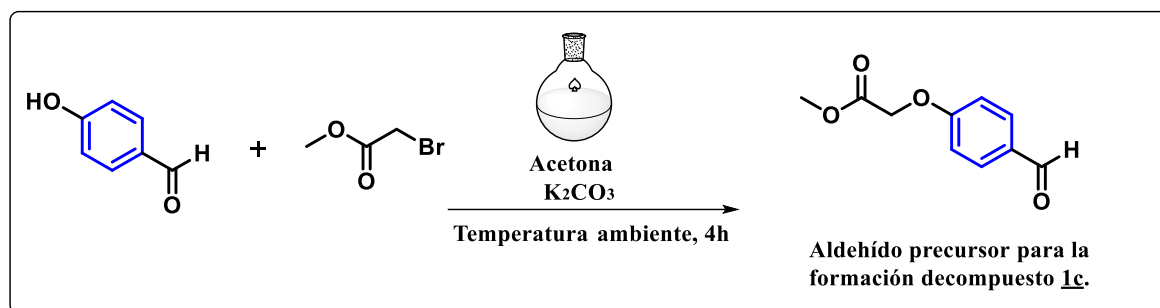
SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Los compuestos **1a** y **1b** se obtuvieron usando benzaldehído y 4-hidroxibenzaldehído respectivamente, sin embargo, el compuesto **1c** se obtuvo mediante 2-metil-(4-formilfenoxi) acetato, el cual se sintetizó a partir del 4-hidroxibenzaldehído con bromoacetato de metilo a través de la reacción para la obtención de éteres de Williamson.

2.3.2. Síntesis de éteres de Williamson

Esquema 6.

Formación del aldehído 2-(4-formilfenoxi)acetato.



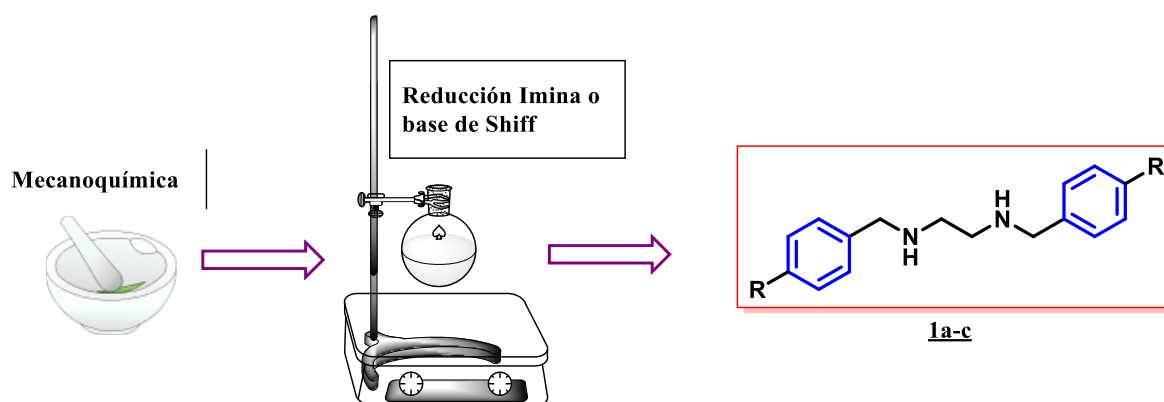
A una solución de 4-hidroxibenzaldehído 1.83 g (15 mmol) en acetona (50 mL) se añadió 6.22 g (45 mmol) carbonato de potasio, y 0.05 g (0.3 mmol) de yoduro de potasio. La mezcla se agitó vigorosamente durante 15 minutos a temperatura ambiente, luego bajo un baño de hielo se agregó lentamente 1,5 ml (16 mmol) de bromoacetato de metilo, y se dejó en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción la mezcla se diluyó en agua (40 mL), la fase orgánica se extrajo con acetato de etilo (3x50 mL), se secó sobre Na₂SO₄ anhidro y se concentró al vacío.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

2.3.3. Metodología sintética mecanoquímica para la aminación reductiva vía la formación de bases de Schiff.

Figura 8.

*Proceso para la obtención de los precursores N,N-bis-hetarilidenaminas **1a-c**.*

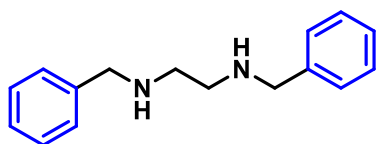


En un mortero de porcelana Brixco 360 mL, se adicionó 0.2 g (3mmol) de etilendiamina seguido de 0.5 g (4mmol) del correspondiente aldehído, (benzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído y 2-metil-(4-formilfenoxi) acetato) (ver Tabla 1). De inmediato, con ayuda del pistilo se procedió a macerar la mezcla durante aproximadamente 10 minutos hasta la formación de un sólido pastoso homogéneo. Se realizó un lavado con metanol al compuesto intermediario obtenido (Imina o base de shiff) la cual fue secada con bomba de vacío. Luego, las iminas fueron disueltas en metanol y se les adicionó de manera gradual 0.3g (8mmol) de NaBH₄. Finalizada la adición del borohidruro de sodio, la reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente y atmósfera abierta durante 8 horas. Culminado el tiempo de reacción, la mezcla se diluyó en agua (40 mL) y la fase orgánica se extrajo con acetato de etilo (3x50 mL) y se secó adicionando Na₂SO₄ anhidro, se

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

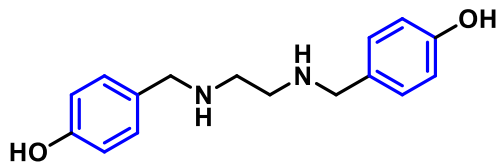
concentró al vacío y el producto resultante fue purificado utilizando cromatografía en columna (sílica gel, éter de petróleo: acetato de etilo) para así obtener los precursores *N,N*-bis-hetarilidenaminas precursoras (**1a-c**). El producto **1b** se lavó con metanol y se secó con bomba de vacío.

2.3.4. *N,N*-dibenciletano-1,2-diamina (**1a**)



Empleando 0.2 g (3mmol) de etilendiamina, 0.5 g (4mmol) de benzaldehído y 0.3g (8mmol) de NaBH₄, se obtuvieron 0.68 g (3 mmol) diamina bencilada (**1a**). Sólido amarillo claro; P.f. 78-80°C; Rto. 95 %; **IR (ATR):** 3301.6, 3086.4, 3060.8, 3025.8, 2896.1, 2824.1, 1451.1, 1111.5, 730.7, 693.6 cm⁻¹. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7.32 (d, *J* = 4.3 Hz, 4H, 2,6-HAr), 7.28 – 7.23 (m, 6H, 3,4,5-H-Ar), 3.79 (s, 4H, H-Bn), 2.79 (s, 4H, H-Et), 2.71 (s, 2H, H-NH). **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 139.59 (2), 128.48 (4), 128.31 (4), 127.16 (2), 53.58 (2), 48.08 (2).

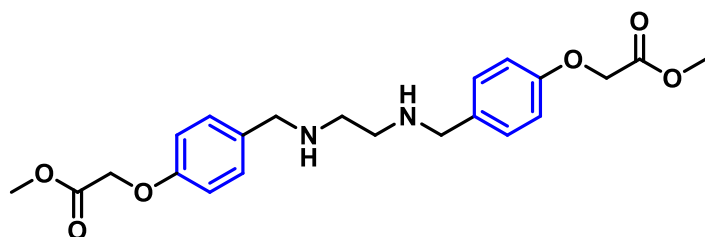
2.3.5. 4,4'-((etano-1,2-diilbis(azanediil))bis(metileno))difenol (**1b**)



Empleando 0.2 g (3mmol) de etilendiamina, 0.5 g (4mmol) de benzaldehído y 0.3g (8mmol) de NaBH₄, se obtuvieron 0.88 g (3 mmol) diamina bencilada (**1b**). Sólido blanco; P.f. 157-160 °C; Rto. 98 %; **IR (ATR):** 3274.9, 2855.0, 1593.2, 1270.0, 825.4, 771.9 cm⁻¹.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

2.3.6. Dimetil2,2'-((((etano-1,2-diilbis(azanediil))bis(metileno))bis(4,1-fenileno))bis(oxi))diacetato (**1c**)



Empleando 0.2 g (3mmol) de etilendiamina, 0.5 g (4mmol) de benzaldehído y 0.3g (8mmol) de NaBH₄, se obtuvieron 0.75 g (2 mmol)

diamina bencilada (**1c**). Aceite amarillo; Rto. 60 %; **IR (ATR):** 3285.3, 2923.0, 2851.0, 1655.0, 1506.8, 1224.8, 813.1, 718.4 cm⁻¹. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7.50 (d, *J* = 8.3, 4H, 2,6-HAr), 7.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, 3,5-HAr), 5.78 (s, 4H, H-Ac), 4.64 (s, 4H, H-Bn), 4.63 (s, 4H, H-Metoxi), 2.72 (s, 4H, H-Et).

2.4. Síntesis de los núcleos *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas **3a-j**.

El siguiente paso es la formación de los núcleos estructurales de interés *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas **3a-h** de interés, a través de una amidación vía condensación convencional de cuatro cloruros de ácido graso y las diaminas benciladas precursoras **1a-c**, (ver Esquema 7).

Esquema 7.

*Esquema general para la formación de los núcleos moleculares *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas **3a-j**.*

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

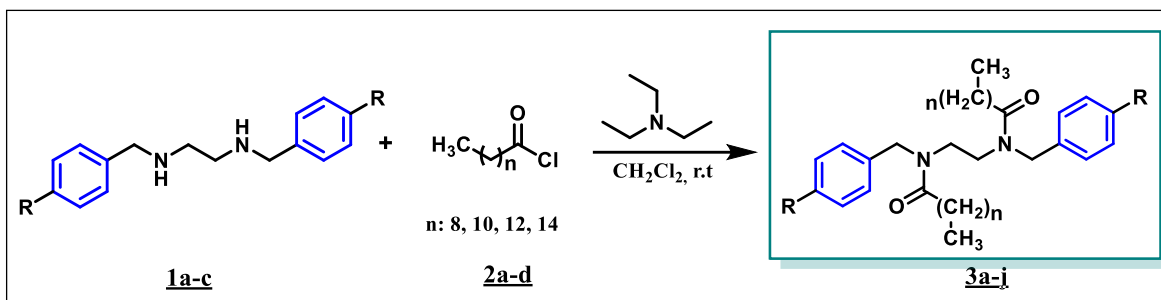


Tabla 2.

Relación de compuestos 3a-i con su respectivo R y n.

<i>Comp.</i>	<i>R</i>	<i>n</i>
<u>3a</u>	H	8
<u>3b</u>	H	10
<u>3c</u>	H	12
<u>3d</u>	H	14
<u>3e</u>	OH	8
<u>3f</u>	OH	10
<u>3g</u>	OH	12
<u>3h</u>	OH	14
<u>3i</u>	-O-CH ₂ -COO-CH ₃	8
<u>3j</u>	-O-CH ₂ -COO-CH ₃	14

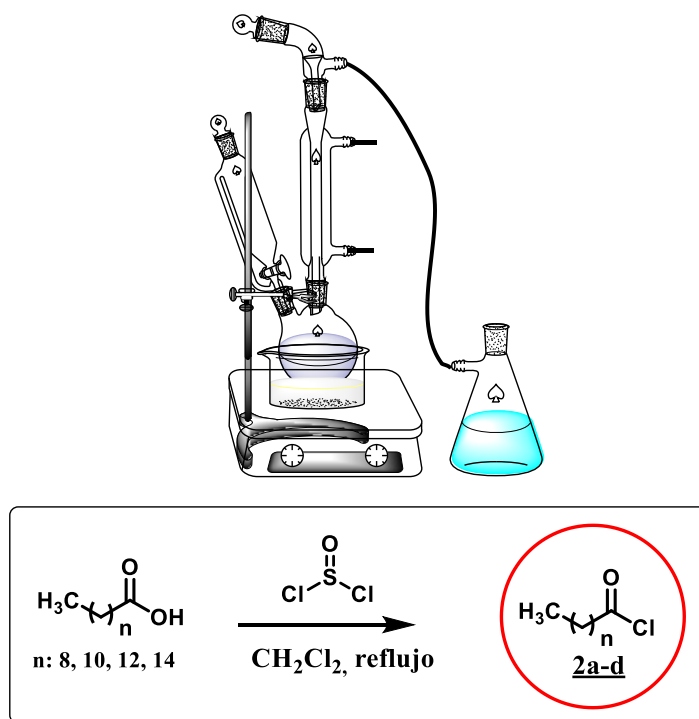
SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Para dar inicio al proceso de amidación, fue necesaria la preparación de los cloruros de ácido a partir de los ácidos grasos propuestos (cáprico, láurico, mirístico y palmítico) (**2a-d**); la cual se desarrolló por medio de una reacción de sustitución usando cloruro de tionilo.

2.4.1. Síntesis Cloruro de ácidos

Figura 9.

Proceso para la obtención de los cloruros de ácidos.



En un balón con salida lateral de 100 mL, se anexó un condensador de reflujo con salida de gases. Se añadió el ácido graso respectivo (10 mmol) (ver Tabla 3 y Figura 9) en 30 mL de diclorometano seco, seguido se adicionó gota a gota SOCl_2 (13 mmol) durante una hora con

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

agitación continua. La mezcla de reacción se llevó a 40°C (temperatura de reflujo) durante un periodo de 6 a 8 horas adicionales. Terminado este tiempo de reacción se rotoevaporó el disolvente junto al SOCl₂ remanente, obteniendo el cloruro de ácido como un líquido oleoso.

Tabla 3.

Relación de ácidos grasos con su respectivo n.

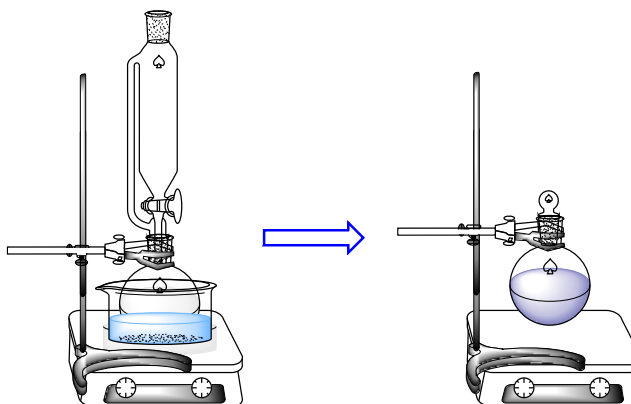
<i>Ácido Graso</i>	<i>n</i>
<i>Cáprico</i>	8
<i>Láurico</i>	10
<i>Mirístico</i>	12
<i>Paítico</i>	14

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

2.4.2. Metodología sintética de amidación con cloruros de ácido graso

Figura 10.

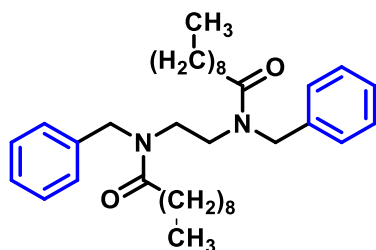
*Proceso para la obtención de los compuestos N,N -aquil-bis-(N -metilaril)acilamidas **3a-j**.*



A una solución en diclorometano seco, de las correspondientes diaminas benciladas **1a-c** (2.7 mmoles), se le adicionó (8.3 mmoles) de trietilamina. La mezcla se dejó en agitación constante a temperatura ambiente durante 10 minutos y luego fue colocada en un baño de hielo a 0 °C aprox, durante otros 10 minutos. Desde un embudo de adición se agregó gota a gota una solución en diclorometano seco del cloruro de ácido graso **2a-d** respectivo (8.3 mmoles). Finalizada la adición del cloruro de ácido graso se dejó el crudo de reacción en agitación a temperatura ambiente durante 8 horas. Culminado el tiempo de reacción, la mezcla se diluyó en agua (40 mL) y la fase orgánica se extrajo con acetato de etilo (3x50 mL) y se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, se concentró al vacío y el producto resultante fue purificado utilizando cromatografía en columna (sílica gel, éter de petróleo: acetato de etilo) para así obtener los precursores N,N -aquil-bis-(N -metilaril)acilamidas. Los productos **3e**, **3f**, **3g** y **3h** se lavaron con metanol y se secaron con bomba de vacío.

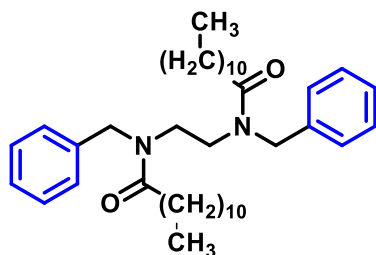
SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

2.4.3. *N,N'*-(etano-1,2-diil)bis(*N*-bencildecanamida) (**3a**)



Empleando 0.67 g (2.7 mmoles) de diamina bencilada (**1a**), 0.84 g (8.3 mmoles) de trietilamina y 1.59 g (8.3 mmoles) cloruro de ácido cáprico, se obtuvieron 1.05 g (2 mmol) de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida (**3a**). Sólido blanco; **P.f.** 35-37°C; **Rto.** 71 %; **IR (ATR):** 2953.8, 2922.9, 2852.9, 1731.1, 697.8 cm⁻¹. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7.39 – 6.94 (m, 10H, H-Ar), 4.62 (s, 4H, H-Bn), 3.56 (s, 4H, H-Et), 2.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, H- α), 1.61 (dd, *J* = 14.4, 7.2 Hz, 4H, H- β), 1.36 – 1.14 (m, 24H, H-CH₂), 0.87 (t, *J* = 5.3 Hz, 6H, H-CH₃). **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 179.19 (2), 137.00(2), 129.06(4), 128.85(4), 128.25(2), 34.08(2), 31.85(2), 29.47(2), 29.42(2), 29.40(2), 29.25(2), 29.09(2), 24.75(2), 22.65(2), 14.08(2).

2.4.4. *N,N'*-(etano-1,2-diil)bis(*N*-bencildodecanamida) (**3b**)

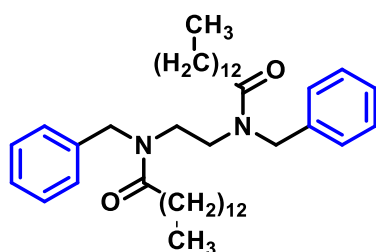


Empleando 0.67 g (2.7 mmoles) de diamina bencilada (**1a**), 0.84 g (8.3 mmoles) de trietilamina y 1.82 g (8.3 mmoles) cloruro de ácido láurico, se obtuvieron 1.27 g (2 mmol) de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida (**3b**). Sólido blanco; **P.f.** 60-62°C; **Rto.** 78 %; **IR (ATR):** 2953.8, 2922.9, 2852.9, 1648.8, 697.8 cm⁻¹. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7.40 – 7.10 (m, 10H, H-Ar), 4.63 (s, 4H, H-Bn), 3.56 (s, 4H, H-Et), 2.35 – 2.29 (m, 4H, H- α),

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

1.62 (dd, $J = 15.1, 7.3$ Hz, 4H, H- β), 1.40 – 1.16 (m, 32H, H-CH₂), 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, H-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 174.29(2), 137.08(2), 129.06(4), 128.85(4), 128.25(2), 33.29(2), 31.92(2), 29.65(2), 29.58(2), 29.53(2), 29.48(2), 29.45(2), 29.36(2), 29.15(2), 25.32(2), 24.84(2), 22.69(2), 14.11(2).

2.4.5. *N,N'*-(etano-1,2-diil)bis(*N*-benciltetradecanamida) (3c**)**

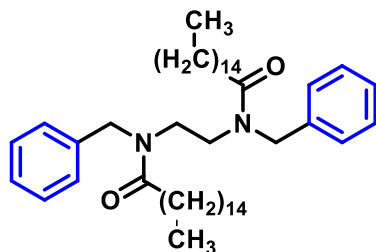


Empleando 0.67 g (2.7 mmoles) de diamina bencilada (**1a**), 0.84 g

(8.3 mmoles) de trietilamina y 2.05g (8.3 mmoles) cloruro de ácido mirístico, se obtuvieron 1.32 g (2 mmol) de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida (**3c**). Sólido blanco; **P.f.** 71-73°C; **Rto.** 74 %; **IR (ATR):** 2953.8, 2916.7, 2848.8, 1626.1, 697.8 cm⁻¹. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.36 – 7.08 (m, 10H, H-Ar), 4.63 (s, 4H, H-Bn), 3.56 (s, 4H, H-Et), 2.31 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, H- α), 1.60 (dd, $J = 14.7, 7.3$ Hz, 4H, H- β), 1.37 – 1.13 (m, 40H, H-CH₂), 0.87 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, H-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 179.63(2), 136.97(2), 128.85(4), 128.54(4), 127.46(2), 34.37(2), 31.91(2), 29.61(2), 29.53(2), 29.46(2), 29.43(2), 29.34(2), 29.29(2), 29.14(2), 25.66(2), 25.68(2), 25.32(2), 25.30(2), 24.85(2), 22.68(2), 14.10(2).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

2.4.6. *N,N'*-(etano-1,2-diil)bis(*N*-bencilpalmitamida) (**3d**)



Empleando 0.67 g (2.7 mmoles) de diamina bencilada (**1a**), 0.84 g

(8.3 mmoles) de trietilamina y 2.29 g (8.3 mmoles) cloruro de ácido palmítico, se obtuvieron

1.08 g (1.5 mmol) de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida (**3d**). Sólido blanco; **P.f.** 71-73 °C;

Rto. 56 %; **IR (ATR):** 2953.8, 2916.7, 2871.5, 2848.8, 1630.3, 697.8 cm⁻¹. **¹H NMR (400 MHz,**

CDCl₃) δ (ppm): 7.60 – 7.07 (m, 10H, H-Ar), 4.62 (s, 4H, H-Bn), 3.56 (s, 4H, H-Et), 2.32 (t, *J*

= 7.6 Hz, 4H, H- α), 1.61 (dd, *J*= 14.5, 7.5 Hz, 4H, H- β), 1.47 – 1.07 (m, 48H, H-CH₂), 0.88 (t,

J= 6.8 Hz, 6H, H-CH₃). **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 174.26(2), 137.09(2),

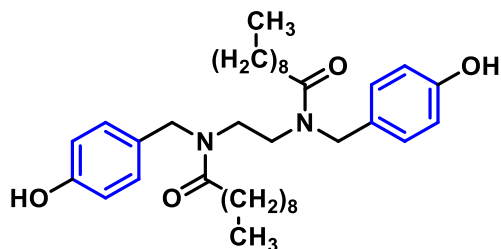
128.86(4), 128.54(4), 128.25(2), 33.30(2), 31.94(2), 29.69(2), 29.67(2), 29.64(2), 29.60(2),

29.55(2), 29.49(2), 29.48(2), 29.45(2), 29.43(2), 29.38(2), 29.32(2), 29.17(2), 25.33(2), 22.71(2),

14.15(2).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO
MEJORADO

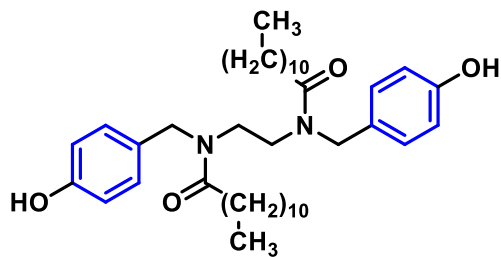
2.4.7. *N,N'*-(etano-1,2-diil)bis(*N*-(4-hidroxibencil)decanamida) (**3e**)



Empleando 0.74 g (2.7 mmoles) de diamina bencilada

(**1b**), 0.84 g (8.3 mmoles) de trietilamina y 2.29 g (8.3 mmoles) cloruro de ácido cáprico, se obtuvieron 1.33 g (2.3 mmol) de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida (**3e**). Sólido blanco; **P.f.** 110-114 °C; **Rto.** 85 %; **IR (ATR):** 3262.6, 2953.8, 2916.7, 2869.4, 2848.8, 1622.0, 1210.3 cm⁻¹. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7.25 (dd, *J* = 64.6, 7.3 Hz, 8H, H-Ar), 4.62 (s, 4H, H-Bn), 3.56 (s, 4H, H-Et), 2.32 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, H- α), 1.60 (dd, *J* = 16.4, 7.7 Hz, 4H, H- β), 1.25 (m, 24H, H-CH₂), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, H-CH₃). **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 174.26(2), 137.09(2), 128.86(4), 128.54(4), 128.25(2), 33.30(2), 31.94(2), 29.67(2), 29.55(2), 29.49(2), 29.38(2), 25.66(2), 25.33(2), 25.29(2), 24.87(2), 22.71(2), 14.15(2).

2.4.8. *N,N'*-(etano-1,2-diil)bis(*N*-(4-hidroxibencil)dodecanamida) (**3f**)

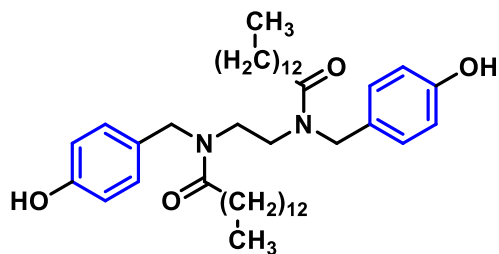


Empleando 0.74 g (2.7 mmoles) de diamina bencilada

(**1b**), 0.84 g (8.3 mmoles) de trietilamina y 2.29 g (8.3 mmoles) cloruro de ácido láurico, se obtuvieron 1.45 g (2.3 mmol) de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida (**3f**). Sólido blanco; **P.f.** 190-193 °C; **Rto.** 87 %; **IR (ATR):** 3244,1, 2953,9, 2916,8, 2850,9, 1611,8, 1218,6 cm⁻¹.

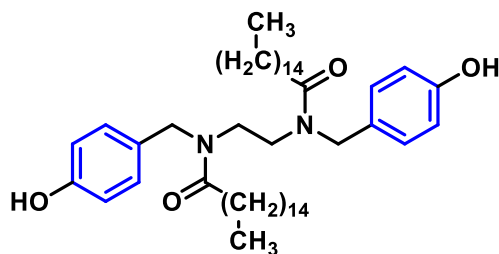
SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

2.4.9. *N,N'*-(etano-1,2-diil)bis(*N*-(4-hidroxibencil)tetradecanamida) (3g**)**



Empleando 0.74 g (2.7 mmoles) de diamina bencilada (**1b**), 0.84 g (8.3 mmoles) de trietilamina y 2.29 g (8.3 mmoles) cloruro de ácido mirístico, se obtuvieron 1.70 g (2.4 mmol) de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida (**3g**). Sólido blanco; **P.f.** 180-184 °C; **Rto.** 91 %; **IR (ATR):** 3301.7, 2951.8, 2916.8, 2848.9, 1611.8, 1212.4 cm⁻¹.

2.4.10. *N,N'*-(etano-1,2-diil)bis(*N*-(4-hidroxibencil)palmitamida) (3h**)**

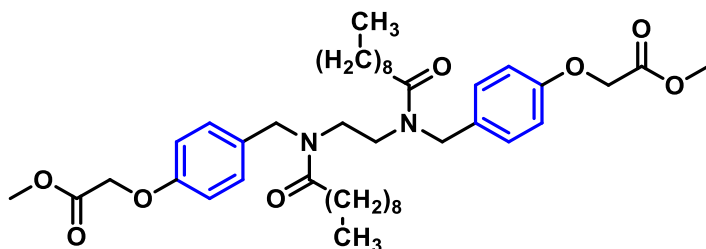


Empleando 0.74 g (2.7 mmoles) de diamina bencilada (**1b**), 0.84 g (8.3 mmoles) de trietilamina y 2.29 g (8.3 mmoles) cloruro de ácido palmítico, se obtuvieron 1.80 g (2.4 mmol) de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida (**3h**). Sólido blanco; **P.f.** 93-97 °C; **Rto.** 89 %; **IR (ATR):** 3410.8, 2953.9, 2914.7, 2871.5, 2848.9, 1630.3, 1210.4 cm⁻¹.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

2.4.11. Dimetil 2,2'-((((etano-1,2

diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1fenileno))bis(oxi))diacetato (**3i**)



Empleando 0.56 g (1.35 mmoles) de

diamina bencilada (**1c**), 0.42 g (4.15 mmoles) de trietilamina y 1.15 g (4.15 mmoles) cloruro de

ácido cáprico, se obtuvieron 0.62 g (0.8 mmol) de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida (**3i**).

Sólido blanco; P.f. 78-81 °C; Rto. 64 %; IR (ATR): 2912.8, 2849.0, 1720.9, 1630.3, 1274.2 cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.64 (dd, J = 307.4, 11.6 Hz, 8H, H-Ar), 4.68 (s, 4H, H-Bn), 3.94 (s, 4H, H-Ac), 3.92 (s, 4H, H-Metoxi), 3.57 (s, 4H, H-Et), 2.26 – 2.21 (m, 4H, H- α),

1.61 (dd, J = 16.3, 7.4 Hz, 4H, H- β), 1.34 – 1.17 (m, 24H, H-CH₂), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H, H-

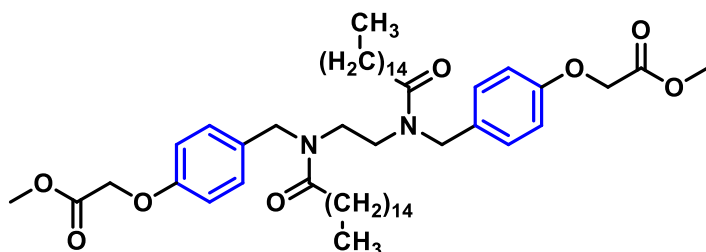
CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 174.28(2), 142.37(2), 130.24(2), 129.90(2),

129.55(2), 127.98(2), 126.22(2), 52.16(2), 50.75(2), 48.62(2), 42.46(2), 33.27(2), 32.69(2),

31.93(2), 29.70(2), 29.67(2), 29.56(2), 29.52(2), 29.45(2), 29.37(2), 25.24(2), 22.69(2), 14.12(2).

2.4.12. Dimetil2,2'-((((etano-

1,2diilbis(palmitoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1fenileno))bis(oxi))diacetato (**3j**)



Empleando 0.67 g (2.7 mmoles) de

diamina bencilada (**1c**), 0.84 g (8.3 mmoles) de trietilamina y 2.29 g (8.3 mmoles) cloruro de

ácido palmítico, se obtuvieron 0.70 g (0.8 mmol) de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida (**3j**).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Sólido blanco; **P.f.** 55-58 °C; **Rto.** 58 %; **IR (ATR):** 2951.9, 2916.9, 2869.6, 2851.0, 1718.8, 1632.4, 1276.3 cm⁻¹. **¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm):** 7.64 (dd, *J* = 307.8, 11.0 Hz, 8H, H-Ar), 4.68 (s, 4H, H-Bn), 3.94 (s, 4H, H-Ac), 3.92 (s, 4H, H-Metoxi), 3.57 (s, 4H, H-Et), 2.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, H- α), 1.63 (dd, *J* = 14.8, 7.6 Hz, 4H, H- β), 1.34 – 1.20 (m, 48H, H-CH₂), 0.88 (t, *J* = 5.9 Hz, 6H, H-CH₃).

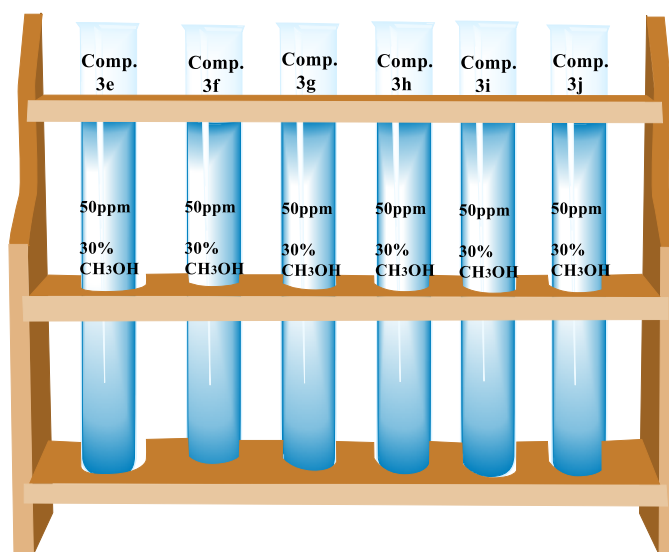
SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

2.5. Descripción de equipos, reactivos y métodos utilizado para la determinación de las propiedades interfaciales de los compuestos 3e-j.

Para cada una de las pruebas descritas a continuación, se usaron soluciones de los compuestos 3e-j. Por su baja solubilidad tanto en agua como en disolventes orgánicos, sólo se logró diluirlos bajo una concentración de 50ppm en una matriz acuosa con 30% de metanol.

Figura 11.

Soluciones (50 ppm, 70:30 agua: metanol) de los compuestos 3e-j.



2.5.1. Determinación de la tensión superficial

La tensión superficial de las soluciones (50 ppm, 70:30 agua: metanol) de los compuestos 3e-i fueron determinadas empleando un tensiómetro de Anillo/Placa LAUDA TC 1 Modelo: LMT 870 con anillo Du Noüy conforme a las normas internacionales ASTM D971, EN 14210,

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

EN 14370, IEC 62961 y EN 14059. Las muestras se colocaron en la celda y se dejó estabilizar la interfase aire-dilución durante 15 minutos antes de realizar la medición. Se tomaron cinco mediciones de tensión superficial, en intervalos de tiempo entre 20 y 140s, a 25 °C. Los datos se reportaron como el promedio de las cinco mediciones junto con su desviación estándar.

2.5.2. Tensión Interfacial

La determinación de la tensión interfacial de las soluciones (50 ppm, 70:30 agua: metanol) de los compuestos 3e-i, se llevaron a cabo a través del método óptico de gota colgante, usando el tensiómetro OCA25L-PMC750 *Dataphysics*. Los datos se tomaron a una hora después de formada la gota de crudo a 20 °C, con volúmenes de gota entre 50-58 μL . Se tomó el registro de aproximadamente 150 mediciones de IFT en instantes previos a la fuga de la gota, se reportó el promedio con la respectiva desviación estándar.

En las **Tablas 4 y 5** se consolida la composición y algunas propiedades fisicoquímicas del crudo empleado en las mediciones de tensión interfacial y ángulo de contacto.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Tabla 4.

Propiedades del crudo empleado para los ensayos de IFT y ángulo de contacto.

Parámetro	Unidades	Valor medido	Método
Temperatura	°C	68.30	-
Yacimiento			
Viscosidad Dinámica	cP	27.85 ^b	(ASTM D7945, 2021)
Densidad	g/mL	0.867 ^b	(ASTM D5002, 2022)
Gravedad específica (15.00°C)	g/mL	25.20	(ASTM D5002, 2022)
Número ácido	mgKOH/g	0.950	(ASTM D974, 2021)
	de muestra		
Nitrógeno básico	%masa	0.048	-
Salinidad	lb/1000 bbl	84.44	(ASTM D3230, 2019)

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Tabla 5.

Composición del crudo empleado para los ensayos de IFT y ángulo de contacto.

Componente	(%peso)	Método
Contenido de aromáticos	24.13	(ASTM D4124, 2009)
Contenido de saturados	47.54	
Contenido de resinas	19.79	
Contenido de asfaltenos	8.530	
Contenido de azufre	0.715	(ASTM D4294, 2021)
Contenido de carbono	87.22	(ASTM D5291, 2021)
Contenido de hidrógeno	11.82	(ASTM D5291, 2021)
Contenido de nitrógeno	0.218	

2.5.3. Ángulo de contacto

Las medidas de ángulo de contacto de las soluciones propuestas (50 ppm, 70:30 agua: metanol) de los compuestos **3e-i**, se tomaron a través de la técnica de la gota cautiva con un tensiómetro óptico OCA25L-PMC750 *Dataphysics*. Los ángulos de contacto se midieron transcurrida una hora para permitir la estabilidad entre la interfase roca-crudo-medio acuoso a 20 °C. Los datos se reportaron como el promedio de cuatro medidas junto con su respectiva desviación estándar.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

La roca que se escogió para el ensayo fue de tipo arenisca con grano fino, color grisáceo, granosoportada con fragmentos líticos, minerales micáceos y cemento silicio. Adquirida de un yacimiento colombiano. Presenta una porosidad de 16.76 %. La sección de roca fue caracterizada por las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos x, los resultados se muestran en la **Tabla 6**. El crudo empleado para las medidas de ángulo de contacto se encuentra descrito en las **Tablas 4 y 5**.

Tabla 6.

Caracterización mineralógica (DRX) y (FRX) de la roca para los ensayos de IFT y ángulo de contacto.

Minerales	% Peso	Elementos	% Relativo
<i>Cuarzo</i>	<i>85.75</i>	<i>Si</i>	<i>92.5</i>
<i>Minerales arcillosos</i>	<i>8.91</i>	<i>Al</i>	<i>6.18</i>
<i>Feldespato</i>	<i>0.34</i>	<i>K</i>	<i>0.1</i>
<i>Otros</i>	<i>5</i>	<i>Otros</i>	<i>1.22</i>
<i>Total</i>	<i>100</i>	<i>Total</i>	<i>100</i>

El núcleo fue pulido y cortado hasta obtener las dimensiones de 3 cm de alto por 1 cm de largo y 1 cm de ancho. Los fragmentos a utilizar, se sumergieron en agua desionizada y se llevaron a ultrasonido durante 20 minutos a temperatura ambiente, este proceso se repitió tres veces, hasta retirar todo el material particulado remanente. Luego se sometieron a calentamiento en un horno a 100 °C por 12 horas y se almacenaron en un desecador. Cada fragmento fue

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

inmerso en cada solución de los compuestos **3e-i** (50 ppm, 30% metanol) por 1 semana con el fin de asegurar la completa saturación del medio poroso. Luego se realizaron las mediciones de CA. (literatura)

2.5.4. Prueba cualitativa de capacidad de emulsificación.

Se realizó una prueba cualitativa de la capacidad de emulsificación usando soluciones de los compuestos **3e-i** (50 ppm, 70:30 agua: metanol) mediante el método de agitación (Tawfik, 2015). En frascos de vidrio debidamente rotulados se adicionó 10 mL de la respectiva solución de los compuestos **3e-i** y 10 mL de crudo hasta obtener una relación volumétrica 1:1. La mezcla se agitó en un equipo de vortex a 3000 rpm por 2 minutos. Se tomó registros fotográficos en el intervalo de tiempo comprendido entre 5 minutos y 48 horas. Y se clasificó, de manera cualitativa, como estabilidad de emulsión baja, media y alta.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

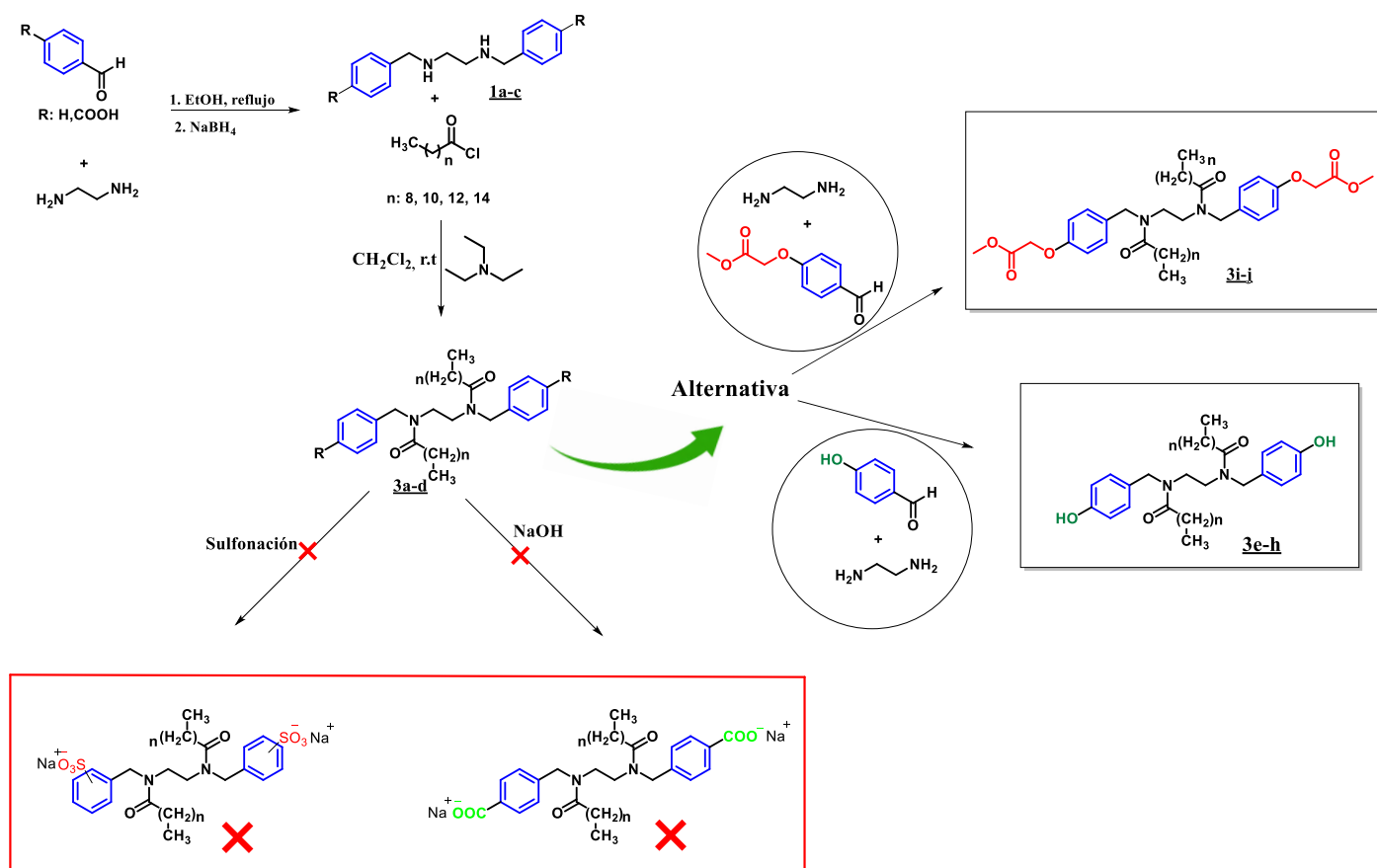
3. Resultados y Análisis

En el presente trabajo de investigación, se habían planteado la síntesis de ocho estructuras surfactantes tipo “Gemini”, donde cuatro serían estructuras sulfonadas y cuatro carboxilatos. Sin embargo, no se logró obtener las moléculas planteadas ya que para las estructuras sulfonadas la fácil hidrólisis de amidas bajo condiciones ácidas promovía la descomposición de los núcleos base *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida. Así mismo, en la síntesis de carboxilatos, no se logró incluir el grupo carboxilato a la estructura molecular de base. Por lo cual se optó por la síntesis de compuestos alternativos que conservaban la misma base estructural *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamida y que contaban con una fracción hidrofílica para la obtención de moléculas anfipáticas, (ver esquema 8).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

Esquema 8.

Ruta general para la síntesis de las *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas.



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

3.1. Formación de las *N,N*-bis-hetarilidenaminas precursoras **1a-c**.

El trabajo sintético se inició con la formación de las estructuras *N,N*-bis-hetarilidenaminas **1a-b**. Dichos compuestos fueron obtenidos a partir de tres aldehídos previamente seleccionados benzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído y 2-metil-(4-formilfenoxi)acetato (sintetizado a partir de 4-hidroxibenzaldehído y bromoacetato), con etilendiamina. La formación de la imina se llevó a cabo a través de un proceso mecanoquímico, y la reducción de la misma usando como disolvente etanol.

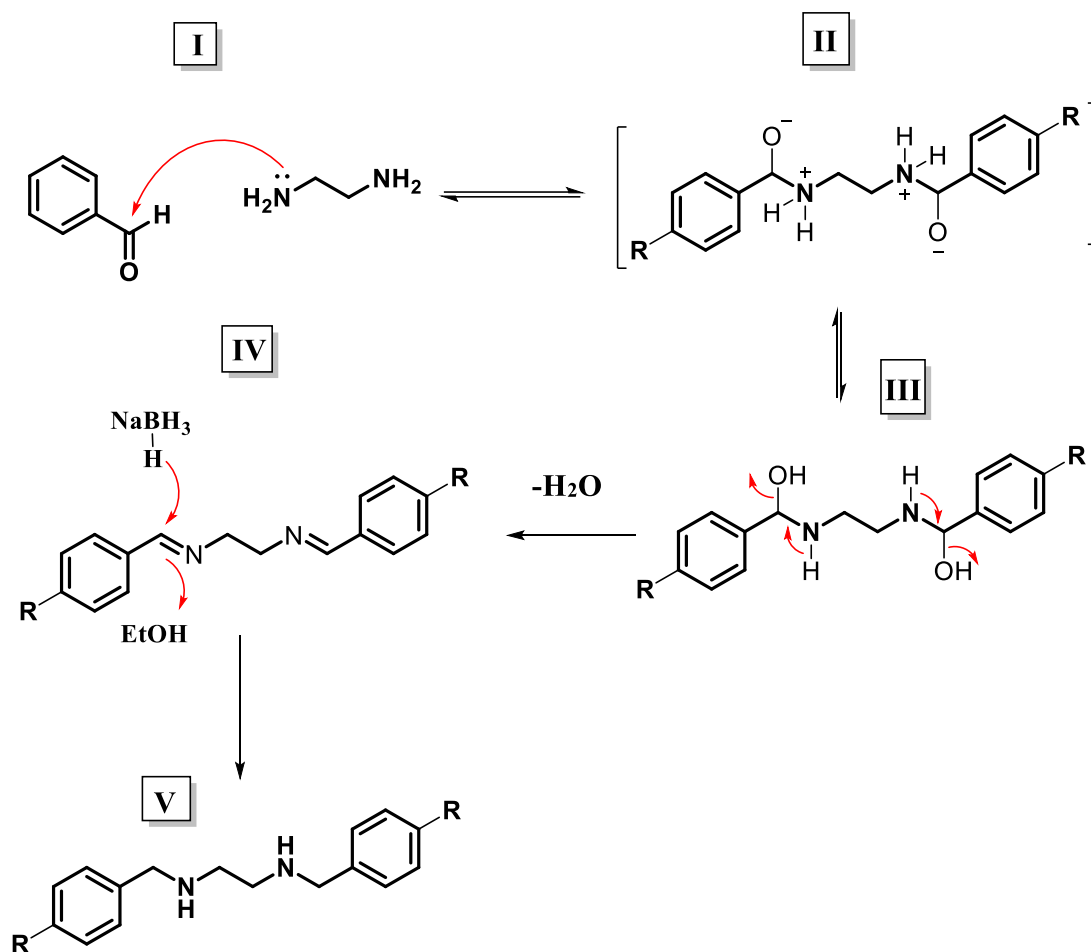
La síntesis de los precursore **1a-c** se dio a través de una aminación reductiva vía la formación de bases de Schiff y una posterior reducción de la imina.

Los procesos mecanoquímicos se ha propuesto en la última decada como un enfoque verde en la síntesis de compuestos orgánico en fase sólida, bajo este proceso para la formación de *N,N*-bis-hetarilidenaminas, se propone un posible mecanismo general de reacción, (ver esquema 9). En la etapa I el carácter nucleófilo de la amina genera un ataque al carbono electrófilo del grupo carbonilo del aldehído, para en la etapa II dar la formación de un complejo amina-aldehído, en esta especie intermedia el oxígeno adquiere una carga negativa y toma un hidrógeno ácido del nitrógeno dando lugar a la condensación en la etapa III, donde se libera agua y la molécula se estabiliza generándose un doble enlace entre el nitrógeno y el carbono (etapa IV), (Patil et al., 2012) (Xing & Yaylayan, 2020). Por último, el borohidruro de sodio reduce la imina a amina (etapa V).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Esquema 9.

Possible mecanismos para la formación de las estructuras *N,N*-bis-hetarilidenaminas **1a-b** precursoras.



Los compuestos precursores **1a** y **1c** fueron purificados por cromatografía en columna, mientras el compuesto **1b** se lavó con metanol. En la Tabla 7 se resumen los rendimientos de reacción junto con las características físicas de los mismos.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Tabla 7.

*Parámetros fisicoquímicos de los precursores N,N-bis-hetarilidenaminas **1a-b**.*

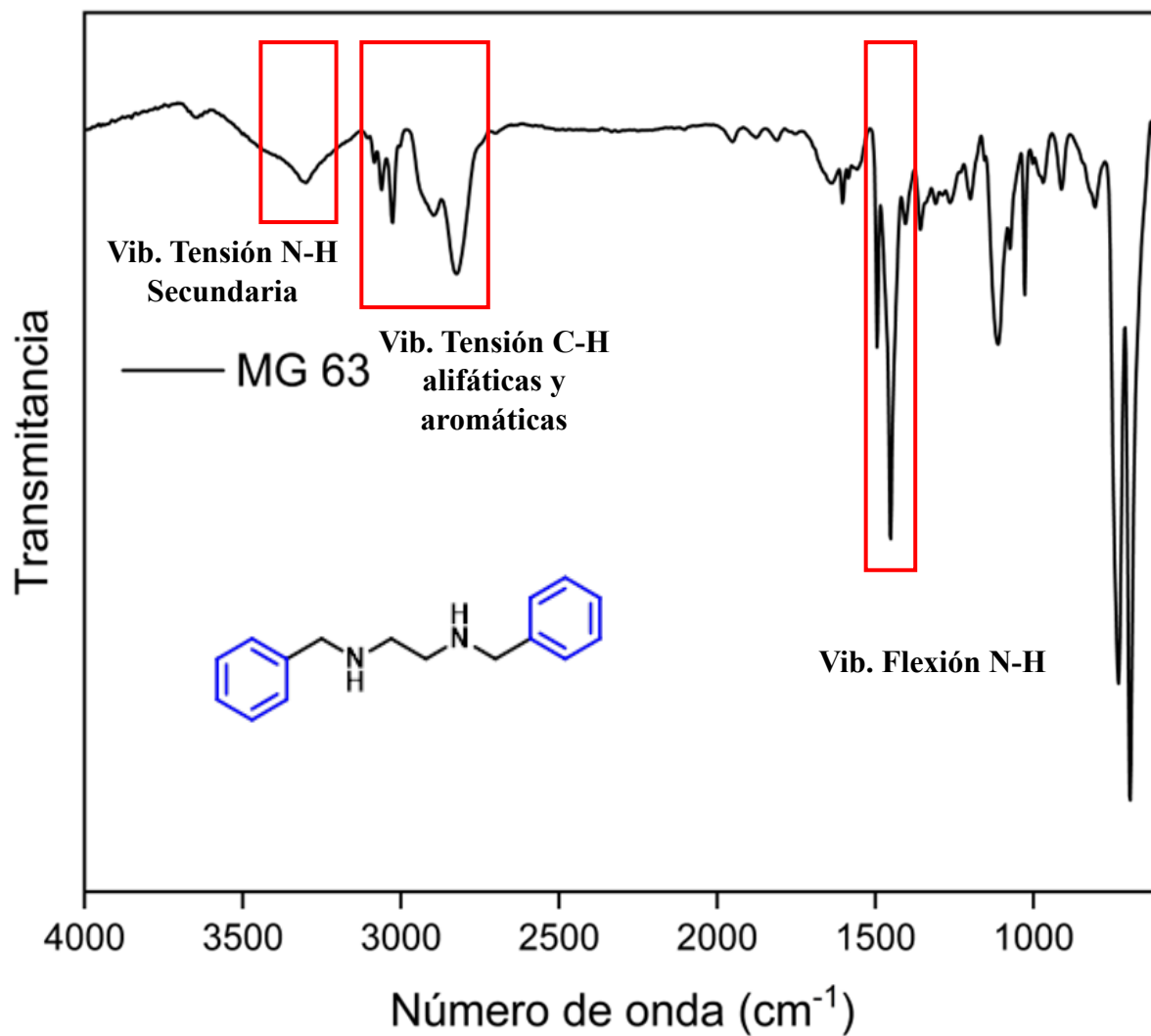
Comp.	R	Estado Físico	Punto de fusión (°C)	Rendimiento %
1a	-H	Sólido amarillo	78-80	95
1b	-OH	Sólido blanco	157-160	98
1c	-O-CH ₂ -COO- CH ₃	Aceite amarillo	-----	60

La completa caracterización estructural de los precursores *N,N*-bis-hetarilidenaminas **1a-b**, se realizó a través del uso de las técnicas instrumentales como el IR, como prueba diagnóstica de la formación de los compuestos, y la confirmación de las estructuras se llevó a cabo mediante experimentos de RMN ¹H-RMN, ¹³C-RMN. Como ejemplo de la completa elucidación estructural de dichos compuestos se tomó (*N1,N2*-dibenciletano-1,2-diamina **1a**. En el espectro IR Figura 12, se aprecian a 3301 cm⁻¹ la banda de absorción asociada a la vibración de tensión de enlace N-H, la cual denota la formación de la amina secundaria. Entre 3083 y 2824 cm⁻¹ las bandas de absorción asociadas a la vibración de tensión de los enlaces C-H alifáticos y aromáticos. También se observa en el espectro una señal asociada a la vibración de flexión del enlace N-H en 1451 cm⁻¹. Finalmente, se observan las bandas de absorción, entre 2848-2997 cm⁻¹ que corresponden a los enlaces C-H del núcleo aromático.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura 12.

Espectro IR del compuesto (N1,N2-dibenciletano-1,2-diamina 1a.

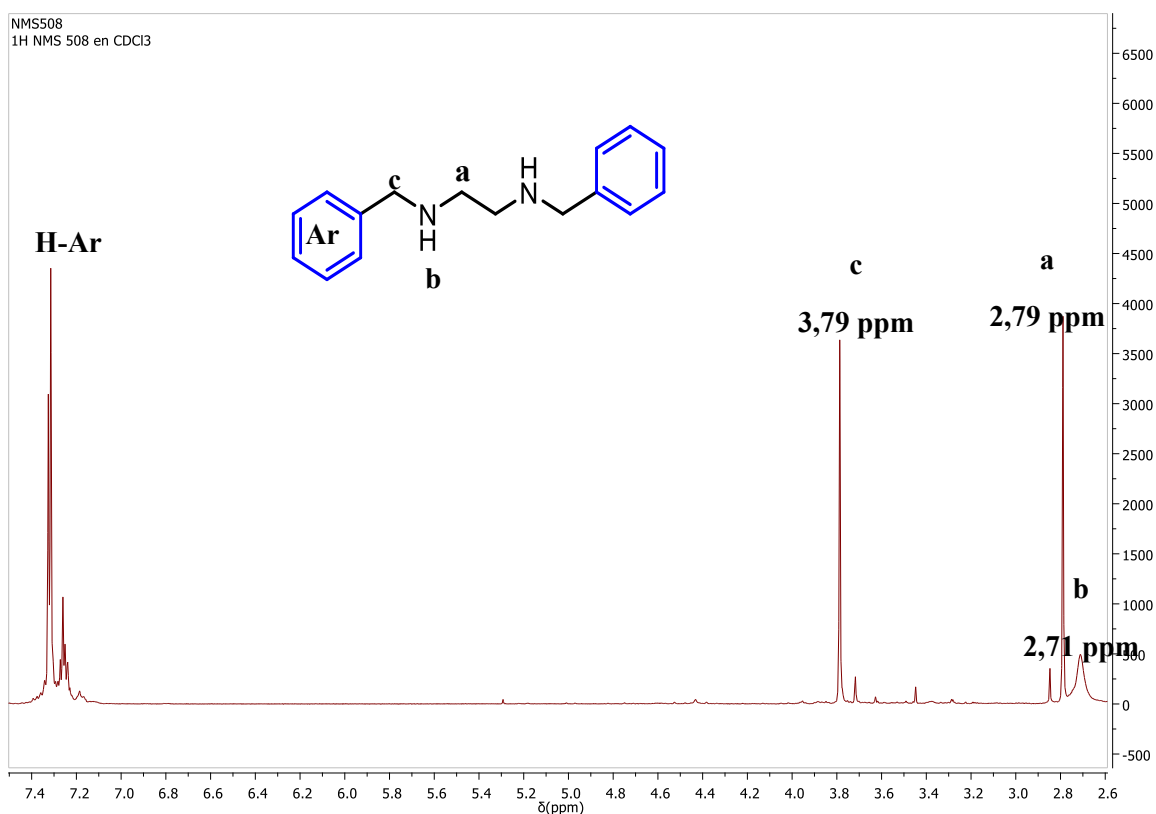


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

En el espectro ^1H -RMN de la (*N1,N2*-dibenciletano-1,2-diamina **1a**) (ver Figura 13), se observa un singlete a 2.71 ppm que corresponde a los protones de la amina. Igualmente, en la región alifática se encuentran dos singletes los cuales están asociados a los protones etilénicos y bencílicos a 2.79 ppm y 3.79 ppm respectivamente. A campos bajos (7.24 ppm- 7.34 ppm) se encuentra un multiplete asociado a los protones aromáticos de la estructura **1a**.

Figura 13.

*Espectro ^1H -RMN del compuesto (*N1,N2*-dibenciletano-1,2-diamina **1a**).*

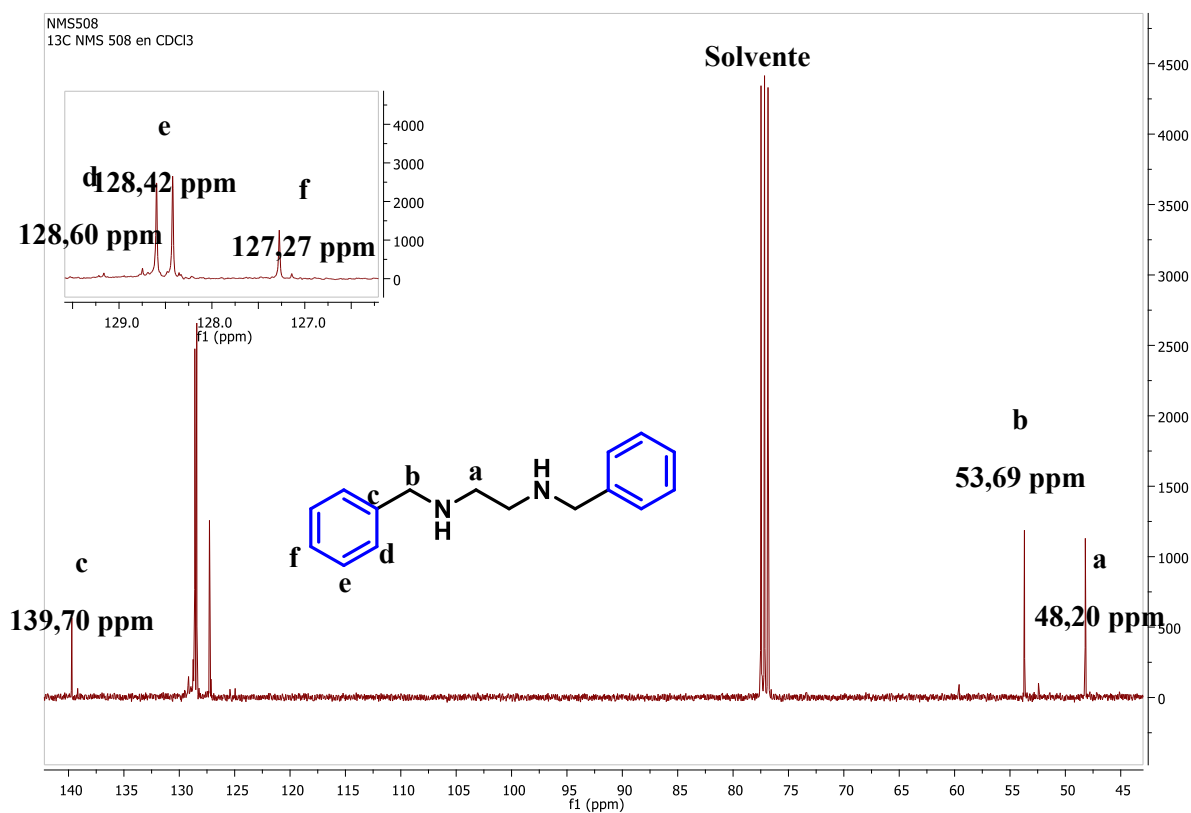


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

En la Figura 14 se muestra el espectro ^{13}C -RMN y la asignación de todas las señales presentes, a los respectivos átomos de carbono de **1a**. A campos altos del espectro entre (48-53 ppm) se aprecian las señales asociadas a los carbonos metilénicos y bencílicos, y a campos más altos (125y 140 ppm) las señales asociadas a los carbonos del anillo aromático.

Figura 14.

*Espectro ^{13}C -RMN del compuesto (N1,N2-dibenciletano-1,2-diamina **1a**.*



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

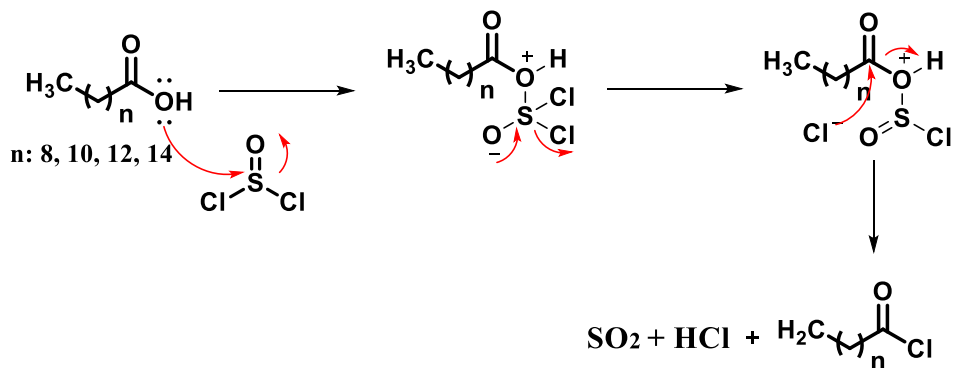
3.2. Síntesis de los núcleos *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas **3a-i**.

Una vez obtenidas las *N,N*-bis-hetarilidenaminas **1a-b**, debidamente caracterizadas, se procedió a la síntesis de la serie de los nuevos *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas **3a-i**. Para ello, se llevó a cabo una metodología tipo amidación vía condensación convencional de cloruros de ácido graso y las diaminas benciladas precursoras **1a-c**. Este tipo de reacciones de condensación para la formación de amidas con cloruros de ácido y aminas, es uno de los métodos más económicos, eficientes y ampliamente usados en la obtención de dichos compuestos (Bousfield et al., 2019).

De manera inicial, se llevó a cabo la formación de los cloruros de ácido graso, a través de una sustitución nucleofílica bimolecular empleando cloruro de tionilo y ácido cáprico, láurico, mirístico y palmítico. Esquema 10.

Esquema 10.

Mecanismos de síntesis para la formación de los cloruros de ácido graso.



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

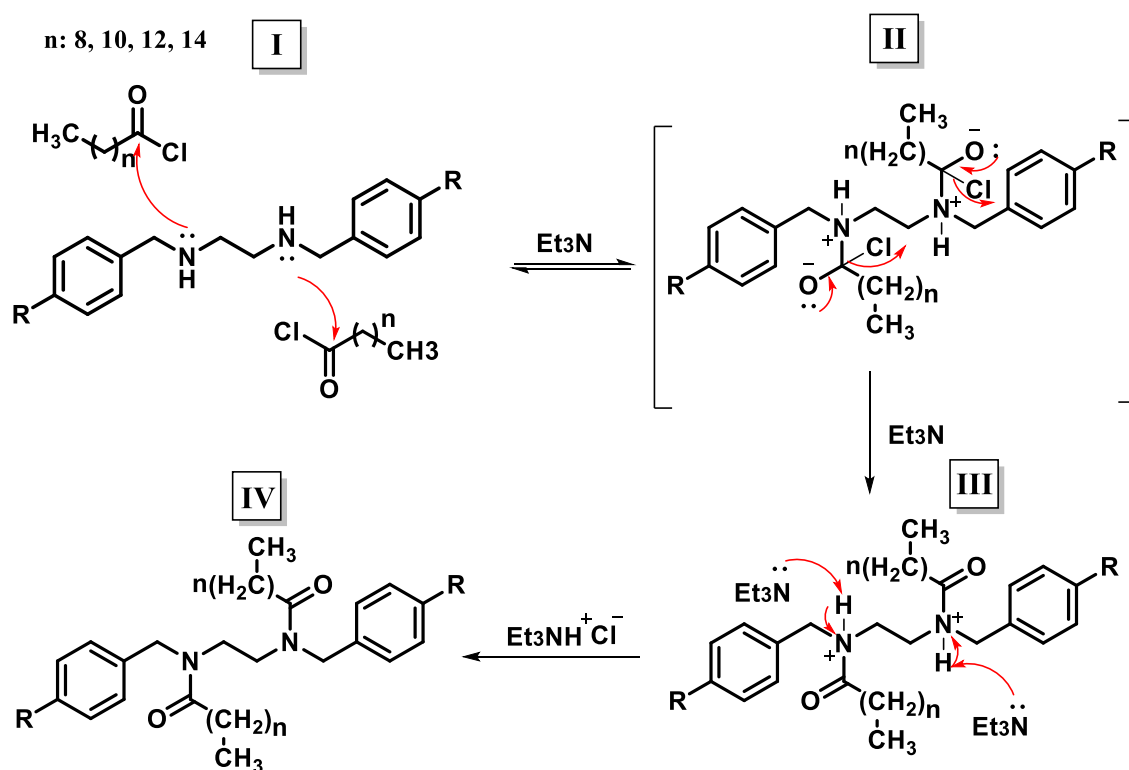
Teniendo los cloruros de ácido graso, la amidación se lleva a cabo usando diclorometano como disolvente (DCM) a temperatura ambiente. De acuerdo con la literatura el mecanismo de esta reacción inicia (etapa I) con el ataque nucleofílico por parte de la amina al carbono carbonílico eletrodeficiente del cloruro de ácido, dando lugar a un intermediario de acilamina con un enlace C-N (etapa II), seguidamente se lleva a cabo la eliminación de un ion cloruro permitiéndose la formación del doble enlace carbono-oxígeno (etapa III), y por último la trietilamina sustrae el protón ácido del nitrógeno de la diamina bencilada para dar lugar a la formación de los enlaces amidas. La trietilamina actúa como un aceptor de HCl liberado en la reacción y en exceso facilita el proceso de acilación, (Pickel et al., 2018) (**Esquema 11**).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Esquema 11.

Mecanismos de síntesis para la formación de los núcleos N,N-aquil-bis-(N-metilaril)acilamidas

3a-j.



Los compuestos **3a-d**, **3i** y **3j** fueron purificados mediante cromatografía en columna, mientras que los compuestos **3e-h** fueron lavados con metanol. Los compuestos fueron obtenidos como sólidos con buenos rendimientos (56-91 %), en la tabla 8 se muestran también características físicas de los mismos.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Tabla 8.

*Parámetros fisicoquímicos de los núcleos N,N -aquil-bis-(N -metilaril)acilamidas **3a-i**.*

Comp.	R	n	Estado Físico	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)
<u>3a</u>	H	8	Sólido amarillo	35-37	71
<u>3b</u>	H	10	Sólido amarillo	60-62	78
<u>3c</u>	H	12	Sólido amarillo	71-73	74
<u>3d</u>	H	14	Sólido amarillo	89-90	56
<u>3e</u>	OH	8	Sólido blanco	110-114	85
<u>3f</u>	OH	10	Sólido blanco	188-190	87
<u>3g</u>	OH	12	Sólido blanco	180-184	91
<u>3h</u>	OH	14	Sólido blanco	93-97	89
<u>3i</u>	-O-CH ₂ -COO-CH ₃	8	Sólido amarillo	78-81	64
<u>3j</u>	-O-CH ₂ -COO-CH ₃	14	Sólido amarillo	55-58	58

De igual manera que para los derivados **1a-c**, la caracterización estructural de las moléculas **3a-h** se llevó a cabo empleando las técnicas espectrométricas y espectroscópicas disponibles. Como ejemplo de la elucidación estructural de los compuestos **3a-d** se escogió la estructura N,N' -(etano-1,2-diil)bis(N -bencildecanamida) **3a**.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

En la figura 15, se puede apreciar el espectro IR, allí se muestra la desaparición de la banda de absorción en 3301 cm^{-1} asociada a la vibración de tensión del enlace N-H presente en la amina bencilada precursora **1a**, lo que indica la transformación de la amida secundaria a terciaria, y una primera evidencia de la formación de la amida. Además, se observan las señales que corresponden a la banda de absorción asociada a la vibración de tensión del enlace C=O del fragmento amida (1731 cm^{-1}), junto con las bandas de vibraciones de tensión ($3083\text{--}2824\text{ cm}^{-1}$) y de flexión (697 cm^{-1}) propias del enlace C-H alifático y aromático.

Figura 15.

*Espectro IR del compuesto N,N' -(etano-1,2-diil)bis(N -bencildecanamida) **3a**.*

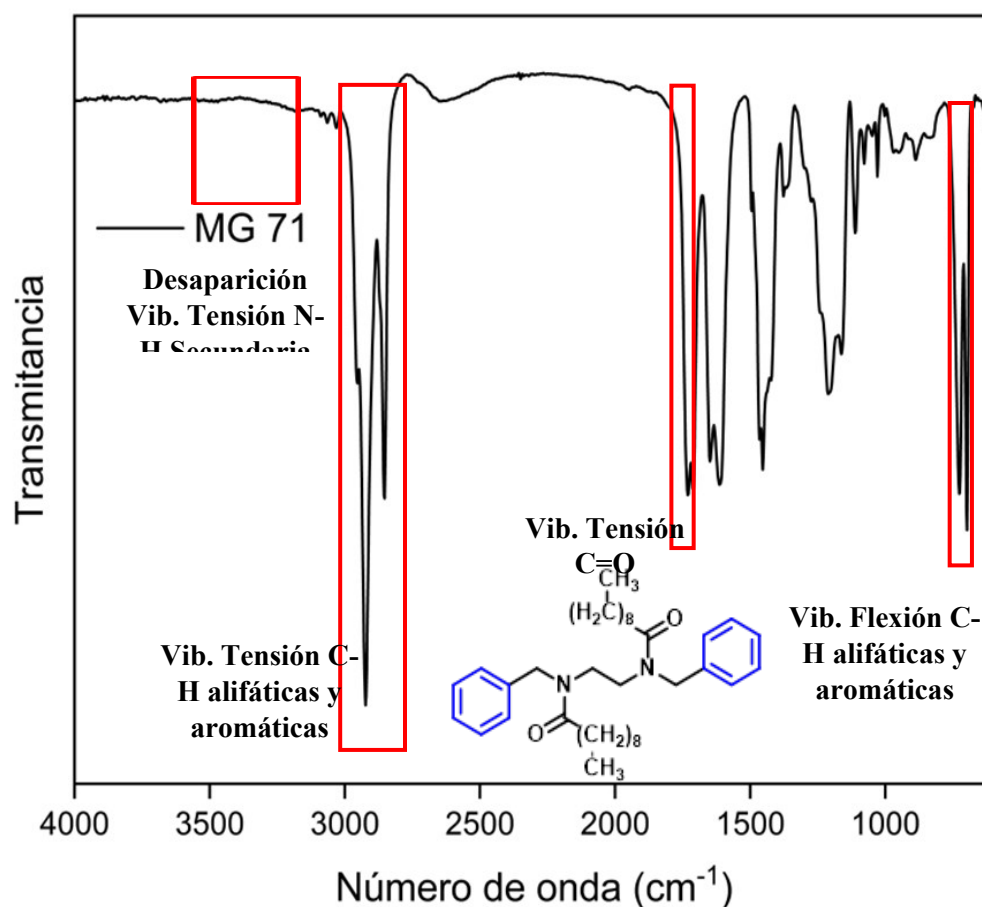


Figura 16.

1H NMR 716 en CDCl₃

Chemical structure of compound **10** is shown with labels: **Ar** (aromatic), **b** (NH), **a** (CH₂), α (CH), β (CH₂), **c** (CH₂), and **d** (CH₃).

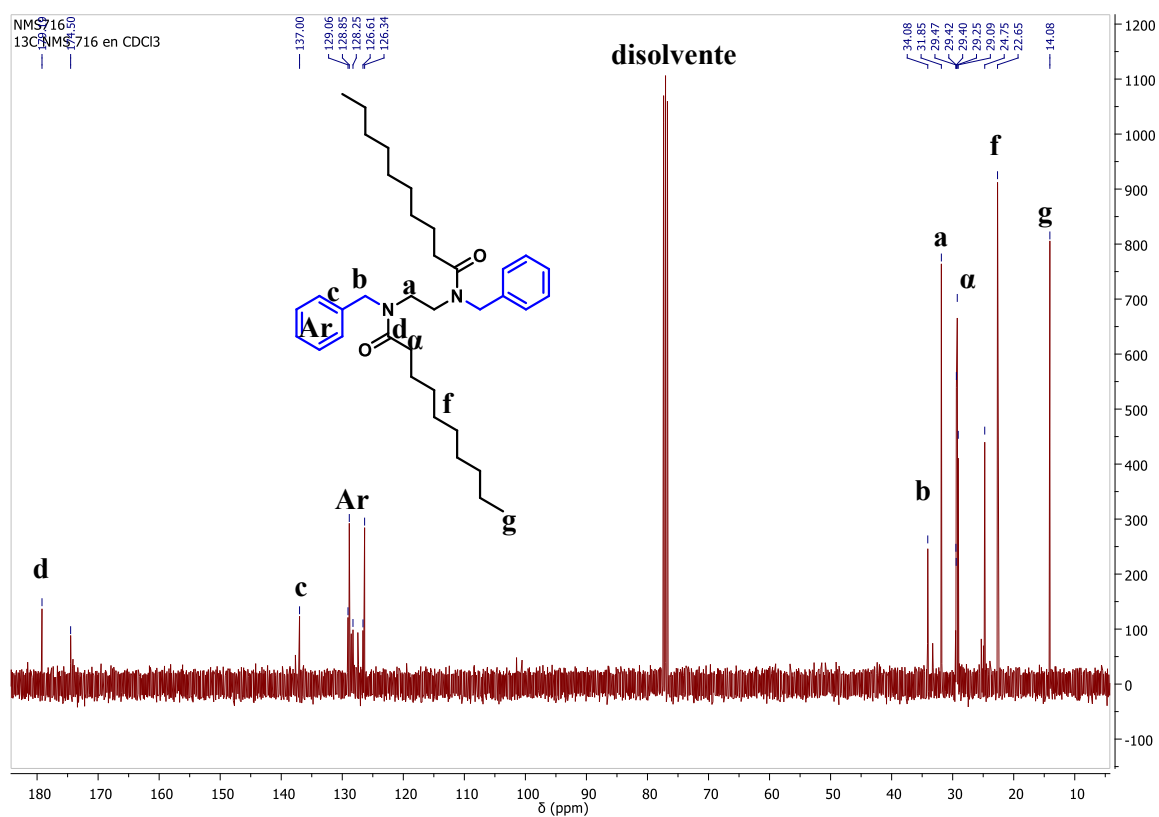
1H NMR spectrum (CDCl₃) peaks (ppm): 7.16, 7.16, 4.62, 3.56, 2.35, 2.33, 2.31, 1.64, 1.62, 1.60, 1.58, 1.34, 1.29, 1.26, 1.24, 1.23, 0.89, 0.87, 0.86.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

En la Figura 17 se muestra el espectro de ^{13}C -RMN de compuesto **3a**. A campos altos del espectro (14-29 ppm) se pueden identificar todas las señales asociadas a los carbonos de las cadenas alifáticas, a 31.85 ppm carbonos de etileno de la amina y a 34.08 los carbonos bencílicos. En la región (126 – 129 ppm) se muestran las señales de los carbonos del anillo aromático, a campos más bajos se encuentran las señales asociadas al carbono arílico (174.5 ppm) y el carbono carbonílico (179.19 ppm).

Figura 17.

*Espectro ^{13}C -RMN del compuesto N,N' -(etano-1,2-diil)bis(N -bencildecanamida) **3a**.*

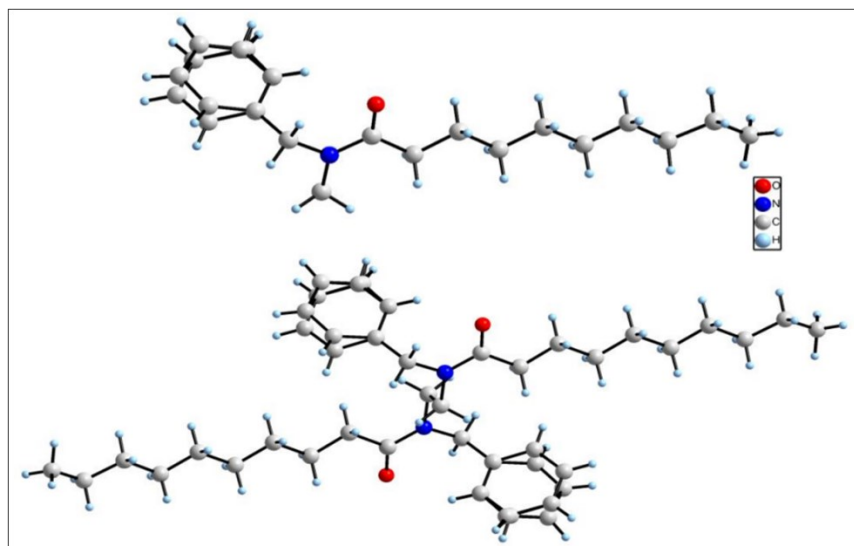


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Además de la caracterización por las técnicas espectroscópicas y espectrométricas ya mencionadas (IR, RMN), la difracción de rayos X de monocristal es una herramienta analítica de gran importancia en la síntesis orgánica. La limitante de esta técnica está directamente relacionada con la obtención de un cristal con las características adecuadas para ser sometido a este análisis. En la Figura 18 se puede apreciar el diagrama ORTEP para la molécula **3a**. Este compuesto en particular, cristaliza en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$. La unidad asimétrica está compuesta por la mitad de la molécula ya que está ubicada sobre un centro de inversión, la molécula completa se genera por la operación de simetría (datos cristalográficos complementarios en anexos).

Figura 18.

*Diagrama ORTEP del compuesto N,N' -(etano-1,2-diil)bis(N -bencildecanamida) **3a**.*

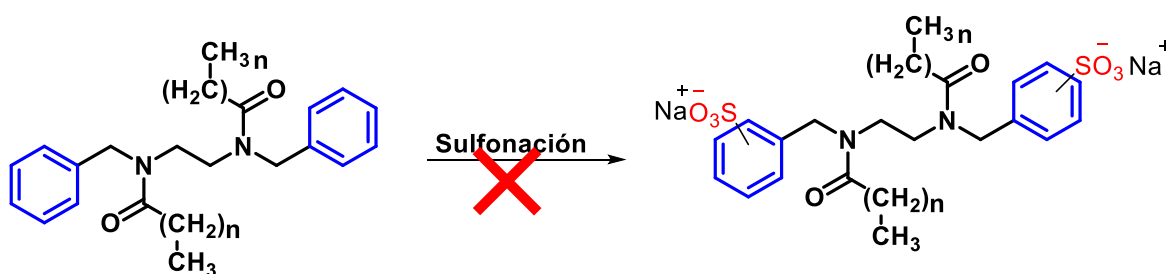


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

3.3. Sulfonación de los compuestos 3a-d

Esquema 12.

*Síntesis para la sulfonación de los núcleos *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas 3a-d.*



Como se explicaba al inicio de la discusión de resultados, no fue posible obtener la sulfonación de la estructura base *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas 3a-d (esquema 12). Las condiciones de reacción de los intentos realizados se describen en la tabla 9.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Tabla 9.

Condiciones de reacción utilizadas para el proceso de sulfonación compuesto 3a-d.

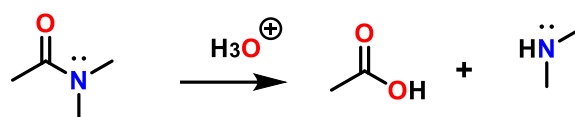
Comp.	Agente sulfonante	Relación equivalentes Comp./Ácido	Disolvente/Temperatura	Rendimiento
<u>3a</u>	HSO ₃ Cl	1:1	Diclorometano/25 °C	N.C
<u>3a</u>	HSO ₃ Cl	1:1	Diclorometano/60 °C	N.C
<u>3a</u>	HSO ₃ Cl	1:0.5	Diclorometano/25 °C	N.C
<u>3a</u>	HSO ₃ Cl	1:0.5	Diclorometano/60 °C	N.C
<u>3b</u>	HSO ₃ Cl	1:0.5	Cloroformo/25°C	N.C
<u>3b</u>	HSO ₃ Cl	1:0.5	Cloroformo/60°C	N.C
<u>3b</u>	H ₂ SO ₄ *SO ₃	1:1	Cloroformo/25°C	N.C
<u>3b</u>	H ₂ SO ₄ *SO ₃	1:5	Cloroformo/25°C	N.C
<u>3b</u>	H ₂ SO ₄ *SO ₃	1:25	Cloroformo/25°C	N.C
<u>3b</u>	H ₂ SO ₄ *SO ₃	1:12	Cloroformo/25°C	N.C
<u>3a</u>	H ₂ SO ₄	1:1	Diclorometano/25 °C	N.C
<u>3a</u>	H ₂ SO ₄	1:5	Diclorometano/25 °C	N.C
<u>3a</u>	H ₂ SO ₄	1:25	Diclorometano/25 °C	N.C
<u>3a</u>	H ₂ SO ₄	1:12	Diclorometano/25 °C	N.C
<u>1a</u>	H ₂ SO ₄	1:1	Diclorometano/25 °C	N.C
<u>1b</u>	H ₂ SO ₄	1:1	Diclorometano/25 °C	N.C

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Los resultados para la sulfonación fueron inesperados, pues se contaba con varias referencias bibliográficas que respaldaban dicha ruta de síntesis. Sin embargo, una de las posibles causas para no lograr la *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas **3a-d** puede estar relacionada con la fácil hidrólisis de amidas bajo condiciones ácidas (Figura 19).

Figura 19.

Proceso de hidrólisis de amidas en condiciones ácidas.



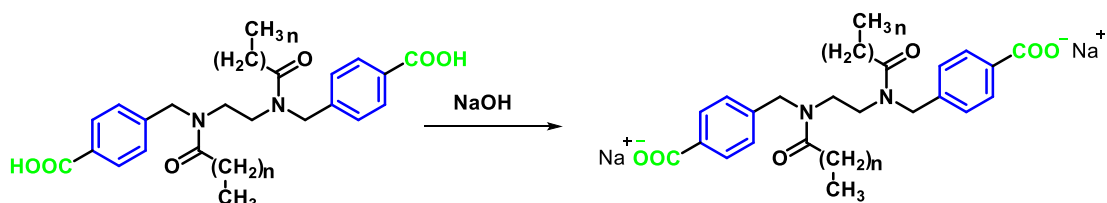
A pesar de que se usaron diferentes relaciones del ácido, siempre se evidenciaba una descomposición de la molécula, obteniéndose de manera general el ácido graso de base (Antonczak et al., 1994), dado que cuando se realizaba el análisis por resonancia magnética nuclear del producto de sulfonación, siempre se obtenía el ácido graso de la molécula *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas precursora, mientras la diamina de partida era recolectada en el proceso de parificación por columna. De manera paralela al trabajo de sulfonación, también se realizaba los diferentes intentos sintéticos para obtener los compuestos *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas carboxilatos.

3.4. *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas carboxilatos.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Esquema 13.

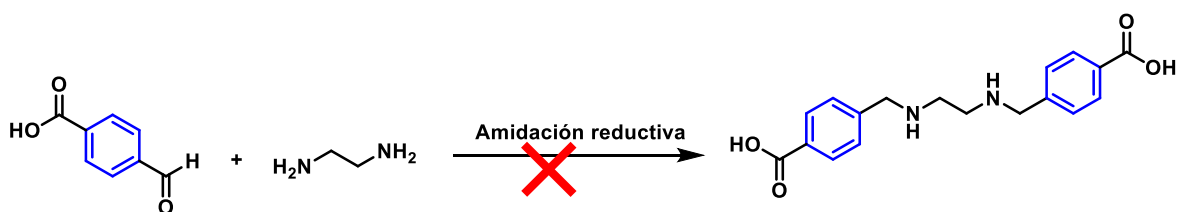
Síntesis de N,N-aquil-bis-(N-metilaril)acilamidas carboxilatos.



El segundo grupo de estructuras propuestas fueron los *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas carboxilatos, que para su obtención se partía de la formación de la diamina precursora a partir de ácido 4-formilbenzoico.

Esquema 14.

Síntesis de Diamina precursora.



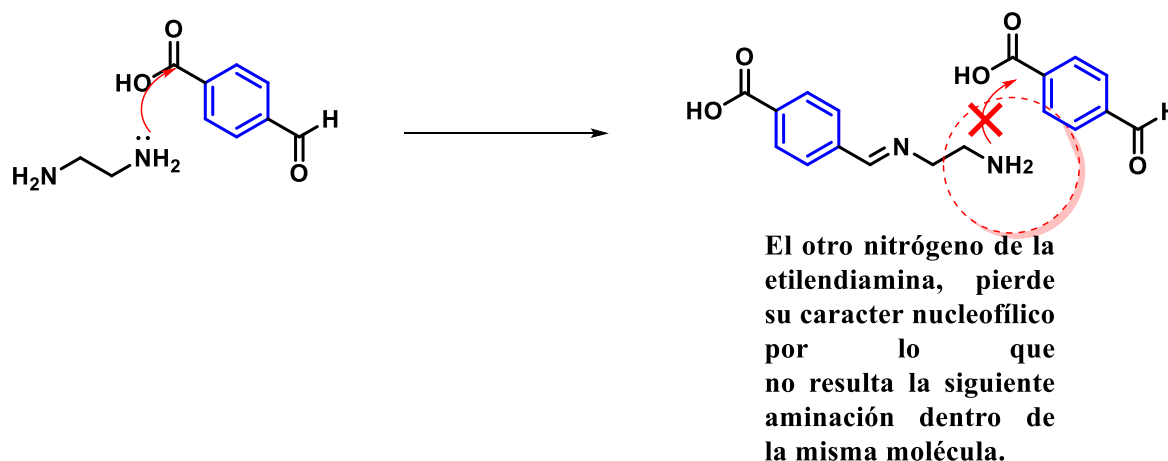
Sin embargo, no se logró el precursor inicial, ya que la presencia del grupo ácido en el mismo, podría dar la formación de una amida, a pesar de que el carbono del grupo aldehído presente mayor electrofilicidad para un ataque nucleofílico en comparación al grupo ácido (De Marigorta et al., 2019).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Otra posibilidad, es que se iniciara la formación de la imina por la aminación de un solo nitrógeno de la etilendiamina, y la alta densidad electrónica que toma el grupo ácido del ácido 4-formilbenzoico inactiva el otro nitrógeno de la etilendiamina, perdiendo este nitrógeno su carácter nucleofílico, obteniéndose un producto insoluble en disolventes orgánicos convencionales (Esquema 15), (Berhanu et al., 2019).

Esquema 15.

Posible producto generado en la aminación con ácido 4-formilbenzoico y etilendiamina.

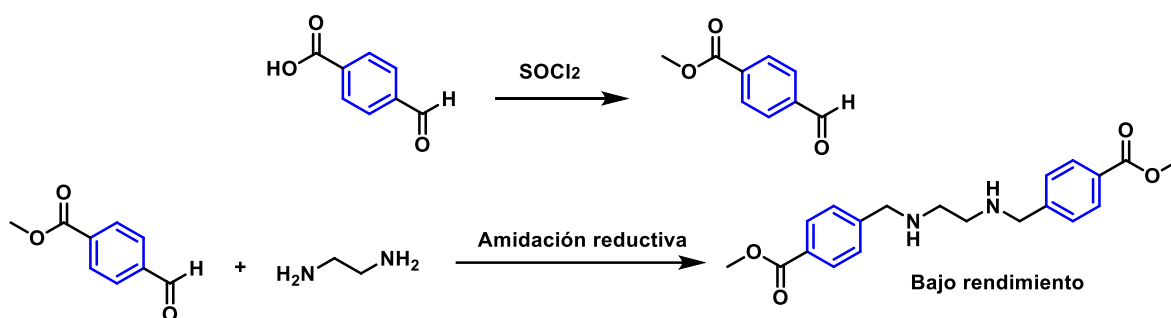


Otra estrategia que se planteó fue generar una protección en el grupo ácido, para ello se realizó una esterificación del ácido 4-formilbenzoico en metanol con cloruro de tionilo, la cual se obtuvo con muy buen rendimiento (Esquema 16). No obstante, el proceso de amidación con la etilendiamina generó muy poco producto, y la subsiguiente reacción de amidación, presentaba un rendimiento aún más bajo.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Esquema 16.

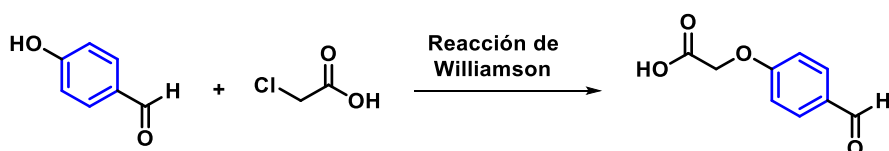
Síntesis de metil 4-formilbenzoato y aminación reductiva con etilendiamina.



Por este motivo se planteó usar una ruta alterna con el fin de lograr una estructura tipo carboxilato, donde se intentó a partir de los fenoles una síntesis de ésters de Williamson (Williamson, 1850) empleando ácido cloroacético (Esquema 17).

Esquema 17.

Síntesis de ésters de Williamson con 4-hidroxibenzaldehído y ácido cloroacético



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Esquema 18.

Síntesis de ésteres de Williamson con las moléculas 3e-h y ácido cloroacético.



Aunque se planteó desde el aldehído precursor 4-hroxibenzaldehído y desde las moléculas **3e-h** (Esquema 18), la baja disposición electrónica del anillo aromático en los fenoles, generan poca actividad para la sustitución nucleofílica del fenol hacia el ácido cloroacético. Además, que la reactividad del cloro como haloalcano, no es lo suficientemente alta para alcanzar la sustitución (Hu et al., 2011).

3.5. Síntesis Nonilfenoles y derivados aril esteres etoxilados

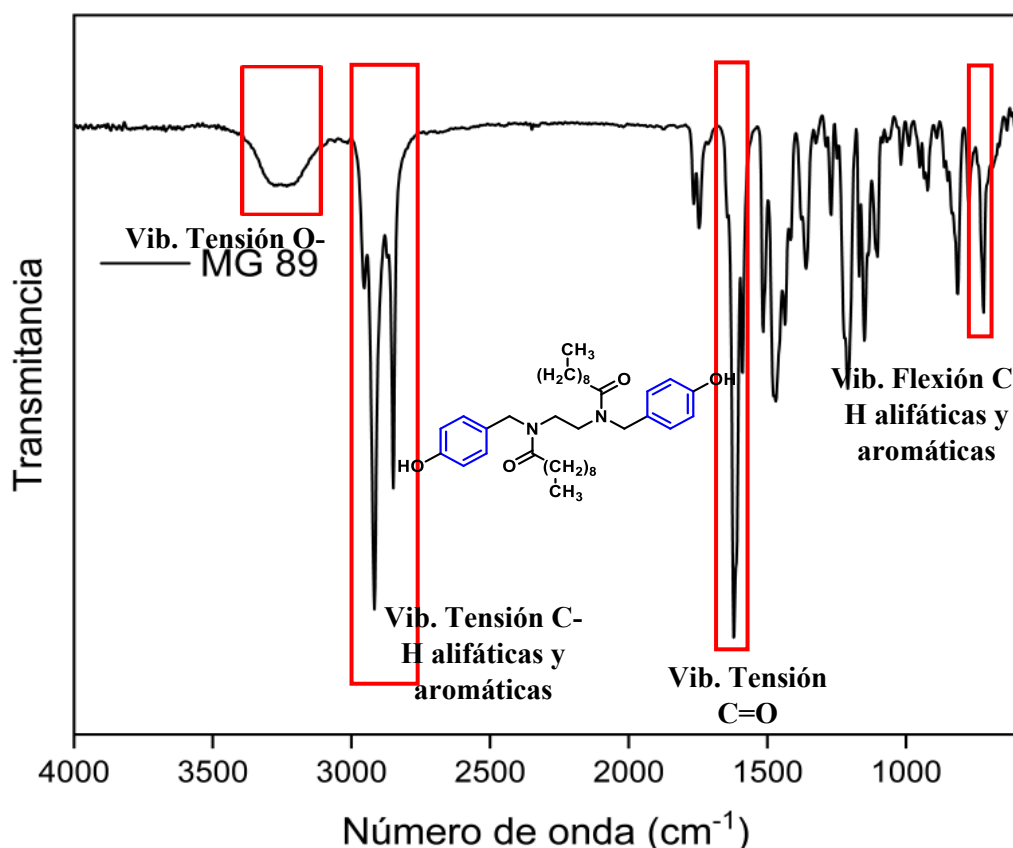
Teniendo en cuenta los múltiples intentos fallidos en el proceso de sulfonación y la síntesis de *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas carboxilatos, se optó por la síntesis estructuras surfactantes manteniendo la base *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas con diferente cabeza hidrofílica. En función de ello, se desarrolló la síntesis de los compuestos **3e-h**, los cuales partían de la diamina bencialada **1b**, para el desarrollo de estructuras tipo nonilfenoles, que son tensoactivos sintéticos no iónicos ampliamente usados en la fabricación de detergentes, adhesivos, cosméticos, emulsionantes y limpiadores domésticos (Acir & Guenther, 2018).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Se sintetizaron cuatro estructuras tipo nonilfenoles **3e-h**, y como ejemplo de la elucidación estructural de los compuestos **3e-h** se tomó la estructura *N,N'*-(etano-1,2-diil)bis(*N*-(4-hidroxibencil)decanamida) **3e**. En el espectro IR (figura 20) se aprecia en el rango comprendido entre 3200-3300 cm^{-1} la banda de absorción asociada a la vibración de tensión del enlace O-H. Además, se observan las señales que corresponden a la banda de absorción asociada a la vibración de tensión del enlace C=O del fragmento amida (1622 cm^{-1}), junto con las bandas de vibraciones de tensión (2848-2953 cm^{-1}) y de flexión (720 cm^{-1}) propias del enlace C-H alifáticos y aromáticos presentes en la estructura.

Figura 20.

*Espectro IR del compuesto estructura *N,N'*-(etano-1,2-diil)bis(*N*-(4-hidroxibencil)decanamida) **3e**.*

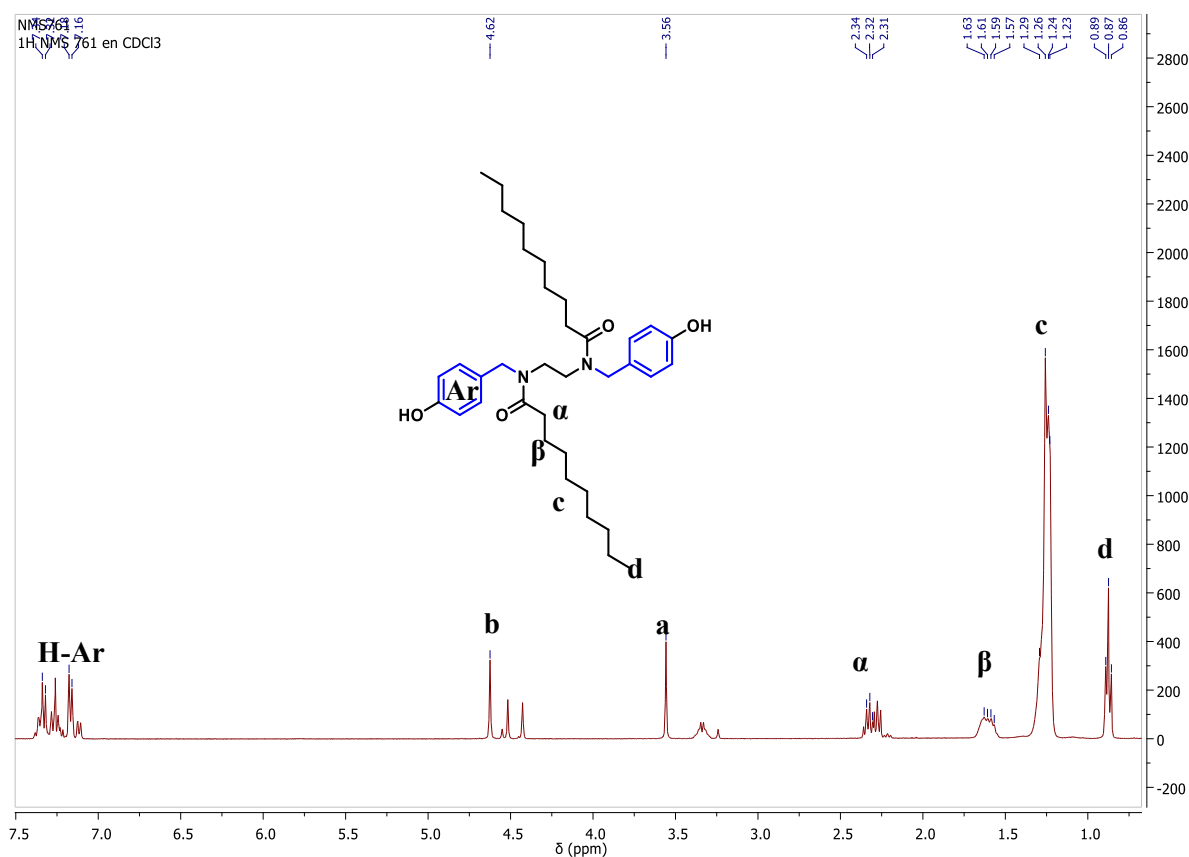


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

En la Figura 21 se observa el espectro de ^1H -RMN del compuesto **3e**, donde se presentan todas las asignaciones a todos los protones de dicho compuesto. A campos altos, las señales asociadas a los protones CH_3 terminal (0.87 ppm) de la cadena alifática, los protones de la cadena alifática (m, 1.25 ppm), protones β al enlace carbonilo (dd, 1.60 ppm), protones α al enlace carbonilo (t, 2.32 ppm), y los protones etilénicos de la diamina (s, 3.56 ppm), así como los protones bencílicos (s, 4.62 ppm). A campos bajos (dd, 2.25 ppm) se encuentran las señales asociadas a los protones aromáticos de la estructura **3e**.

Figura 21.

*Espectro ^1H -RMN del compuesto estructura N,N' -(etano-1,2-diil)bis(N -(4-hidroxibencil)decanamida) **3e**.*

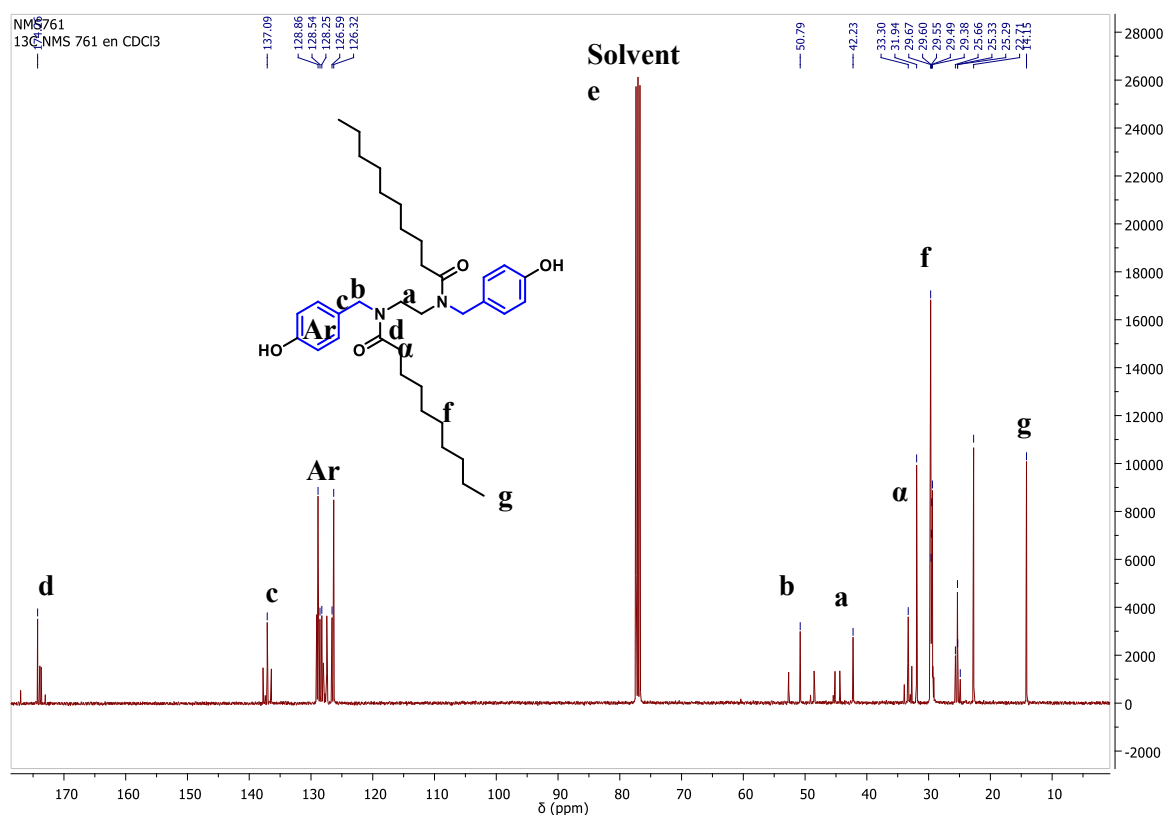


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Por otro lado, en el espectro de ^{13}C -RMN de compuesto **3e** (Figura 22) se observan A campos altos (14-29 ppm) las señales asociadas a los carbonos de las cadenas alifática, a 31.94 ppm los carbonos de etileno de la amina y a 33.30 carbonos bencílicos. En la región (126 – 129 ppm) se muestran las señales de los carbonos del anillo aromático, y a campos más bajos se encuentran las señales asociadas al carbono arílico (137.09 ppm) y el carbono carbonílico (174.26 ppm).

Figura 22.

*Espectro ^{13}C -RMN del compuesto estructura N,N' -(etano-1,2-diil)bis(N -(4-hidroxibencil)decanamida) **3e**.*



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

En función de desarrollar otras estructuras no iónicas, con un carácter más hidrofílico, se planteó la síntesis de otras cuatro moléculas que tuvieran como base los nonilfenoles ya sintetizados. Partiendo desde el aldehído precursor 4-hidroxibenzaldehído la cual bajo una reacción de sustitución tipo Williamson con bromoacetato de metilo se añadió un grupo éster a la molécula base. El mecanismo de reacción para la aminación reductiva y la obtención de amidas, se llevó a cabo de la misma forma que se explicó al inicio con las moléculas **3a-d**.

Los compuestos **3i-i** fueron caracterizados empleando las técnicas espectrométricas y espectroscópicas disponibles. Como ejemplo de la completa caracterización estructural se tomó el compuesto Dimetil 2,2'-((((etano-1,2-diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato **3i**.

En la Figura 23 se puede ver el espectro IR de este compuesto, en donde se resalta la ausencia de la banda de absorción es propia de la vibración de tensión del del enlace N-H presente en la amina bencilada precursora **1c**, lo que indica la transformación de la amida secundaria a terciaria, y una primera evidencia de la formación de la amida. Además, se observan las señales que corresponden a la banda de absorción de la vibración de tensión del enlace C=O del fragmento éster (1720 cm^{-1}) y del 1 fragmento amida (1630 cm^{-1}), junto con las bandas de vibraciones de tensión ($2912\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$) propias del enlace C-H alifáticos y aromáticos presentes en la estructura, además de la banda a de vibración de tensión inherente al enlace Ar-O-R en 1274 cm^{-1} .

A partir de los derivados *N,N*-bis-hetarilidenaminas (**1a-c**) y a través de una aminación reductiva vía la formación de bases de Schiff empleando como precursores benzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído y etilendiamina, fueron sintetizadas de forma eficiente los núcleos

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

moleculares *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas (**3a-i**) empleando una metodología clásica de condensación.

Acceder a las estructuras moleculares *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas sulfonadas y tipo carboxilato no fue posible bajo las condiciones de reacción y reactivos empleados. Sin embargo, se desarrollaron cuatro estructuras tipo nonilfenoles (**3e-h**) y dos derivados aril ésteres etoxilados (**3i-i**), partiendo de los derivados *N,N*-bis-hetarilidenaminas (**1a-c**) y empleando una metodología de condensación convencional, la cual permitió acceder eficazmente a las estructuras (**3e-i**) con porcentajes de rendimiento en el intervalo de 58 % y 91 %.

Debido a la baja solubilidad, en agua y en disolventes orgánicos, de los compuestos sintetizados **3e-i**, no se logró hacer un estudio de estas propiedades interfaciales a diferentes concentraciones, por lo tanto, las pruebas de tensión superficial, tensión interfacial, ángulo de contacto y la prueba cualitativa de la capacidad de emulsificación se realizaron en una matriz de agua y 30% de metanol a 50 ppm.

La actividad tensoactiva de los compuestos **3e-i** mostró que, con respecto al valor de tensión interfacial, las soluciones de los diferentes compuestos mostraron una disminución en el valor de tensión interfacial respecto al agua desionizada entre 9 y 12 mN/m (error del método +/- 0.01 mN/m), siendo los compuestos **3i** y **3j** los que mostraron mayor carácter electrofílico y menores valores de tensión interfacial 15.23 y 14.85 mN/m respectivamente. Aunque, la solución blanco (solución agua-30% metanol) mostró un menor valor de tensión interfacial frente al resto de formulaciones, las diferencias están entre 1 y 3 mN/m, y se podría decir que tanto el blanco como la solución de los compuestos están en un mismo rango de valores de tensión interfacial, hecho infiere que el efecto de una disminución en la tensión interfacial está siendo otorgado por

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

el metanol. Y con respecto a la tensión superficial, tanto el blanco, como las soluciones de los compuestos **3e-i** presentan valores de tensión superficial muy similares, donde los menores valores los exhiben los compuestos **3i** y **3j**, pero con diferencias en el rango de 0,01 mN/m. Sin embargo, respecto al agua desionizada sí se presenta una disminución considerable en la tensión superficial entre 28 y 29 unidades de mN/m.

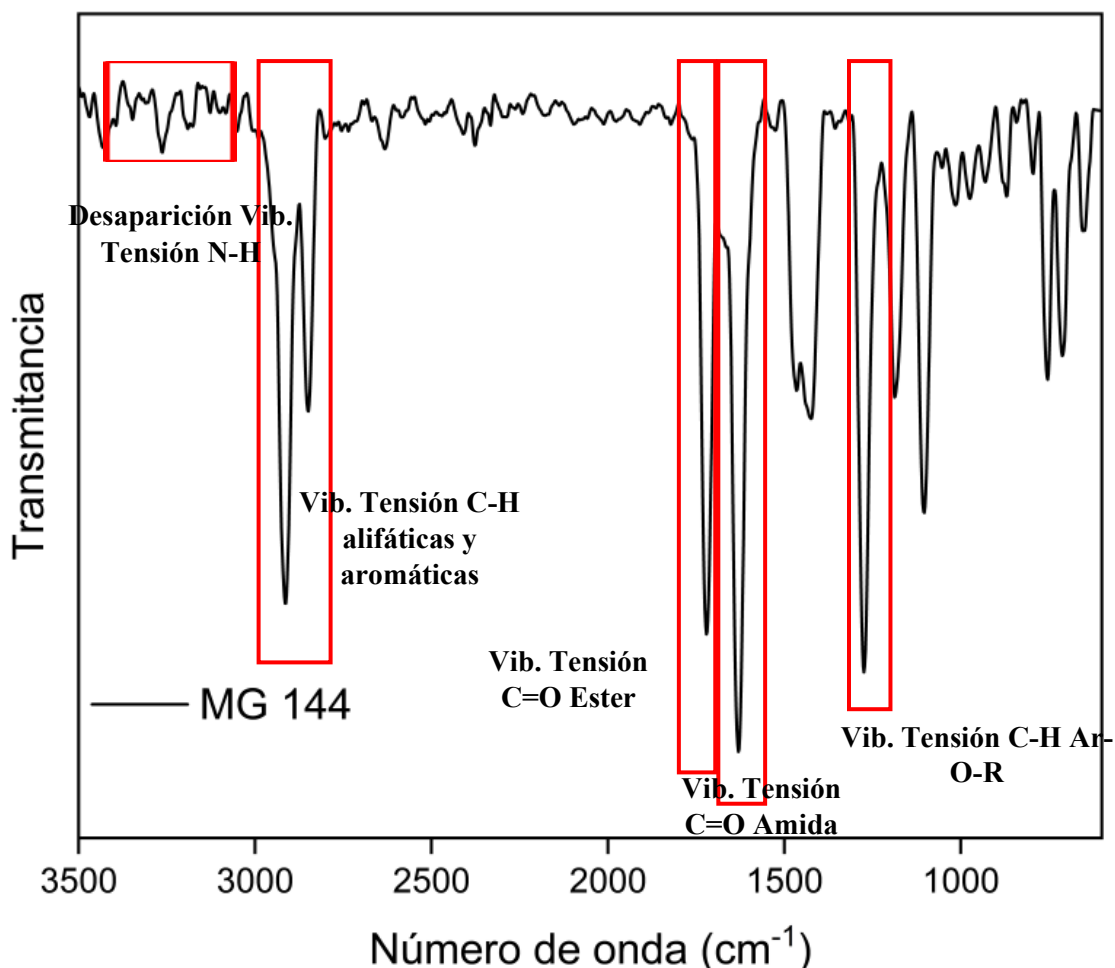
El estudio de la humectabilidad para los sistemas: soluciones/compuestos **3e-i** -crudo-roca(arenisca), mostraron que cuando se emplea agua desionizada es 38.03°, y cuando se adicional metanol disminuye hasta 28.73°, por lo que se infiere decir que el metanol mejora las propiedades de la humectabilidad. Sin embargo, todos los compuestos tuvieron buena respuesta ya que estuvieron en la escala de humectabilidad al agua (0 a 90°), aunque, los mejores candidatos, en función de su afinidad inherente a estados preferentes de humectabilidad al agua o hidrofílicos, fueron **3f** y **3j** con variaciones significativas de 10.75 y 9.53° respectivamente.

La prueba cualitativa del poder de emulsificación muestra que la separación completa de las fases se observa a las 2 horas de formadas las emulsiones, por lo tanto, las emulsiones formadas por las soluciones de los compuestos **3e-i** (50 ppm, 30% metanol) y el crudo evaluado son clasificadas como emulsiones débiles.

Figura 23.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

Espectro IR del compuesto estructura Dimetil 2,2'-((((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1fenileno))bis(oxi))diacetato 3i.



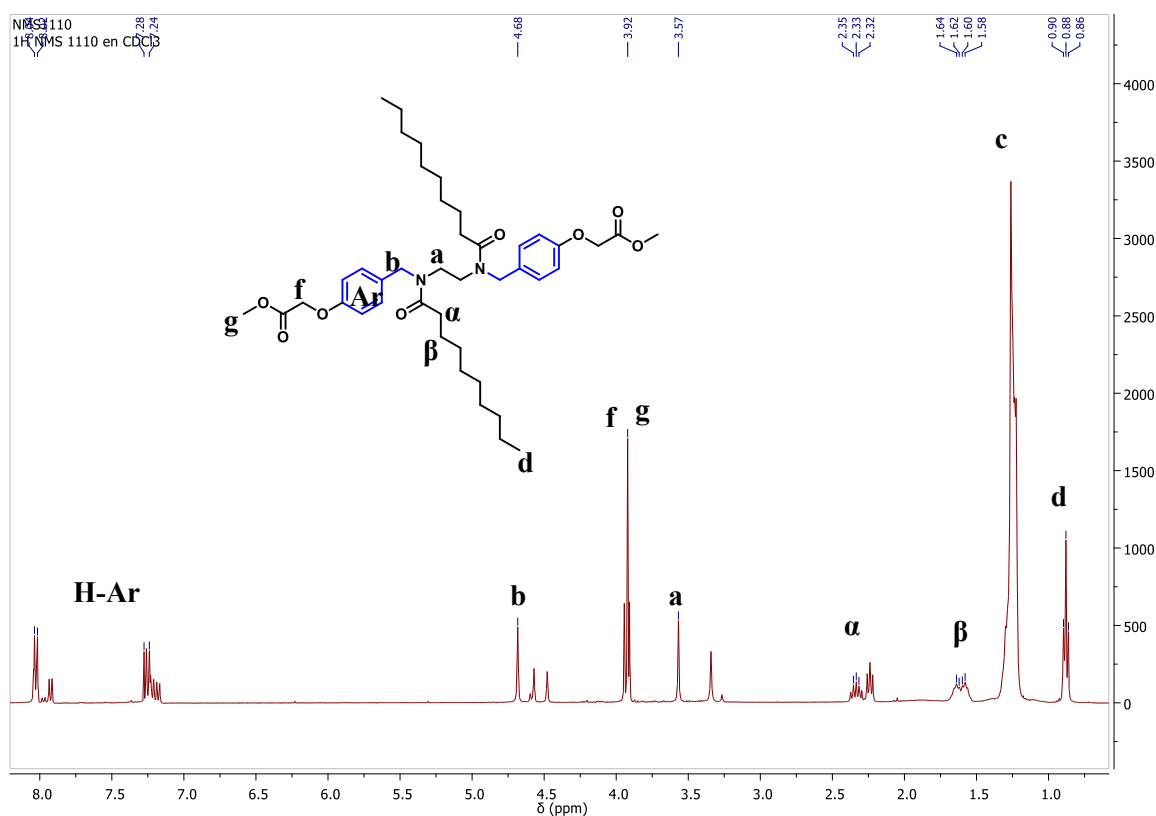
En la Figura 24 observa el espectro de ¹H-RMN del compuesto **3i**, en campos altos se encuentran las señales asociadas a los protones CH₃ terminal (t, 0.88 ppm) de la cadena alifática, los protones de la cadena alifática (m, 1.34 – 1.17 ppm), protones β al enlace carbonilo (dd, 1.61 ppm), protones α al enlace carbonilo (m, 2.26 – 2.21 ppm), los protones etilénicos de la diamina (s, 3.5y ppm), los protones metoxi (s, 3.92 ppm), así como los protones acetato (s, 3.94 ppm) y

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

los protones bencílicos (s, 4.68 ppm). A campos bajos (dd, 7.64 ppm) se encuentra los protones aromáticos de la estructura **3i**.

Figura 24.

*Espectro ^1H -RMN del compuesto estructura Dimetil 2,2'-(((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1fenileno))bis(oxi))diacetato **3i**.*



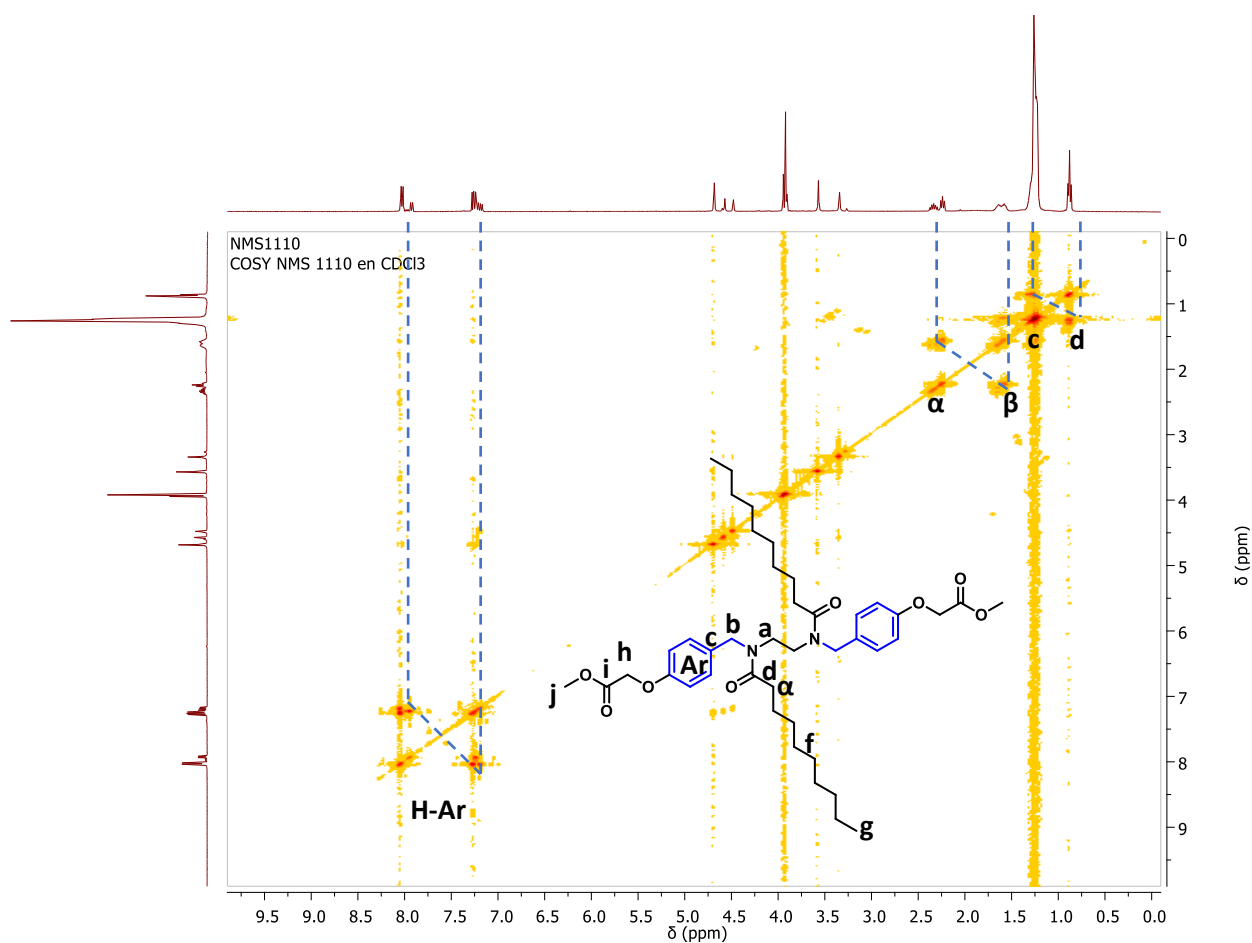
El análisis del espectro bidimensional ^1H , ^1H -COSY permitió corroborar las asignaciones del del espectro ^1H -RMN. En el espectro ^1H , ^1H -COSY del compuesto **3i** (Figura 25) se puede apreciar las correlaciones entre los acoplamiento de los protones β con los protones α al

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

carbonilo de la amida, y también la correlación existente entre el multiplete los protones de la cadena alifática con los protones CH₃ terminales de la cadena alifática.

Figura 25.

*Espectro ¹H, ¹H-COSY del compuesto estructura Dimetil 2,2'-(((etano-1,2-diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1fenileno))bis(oxi))diacetato **3i**.*



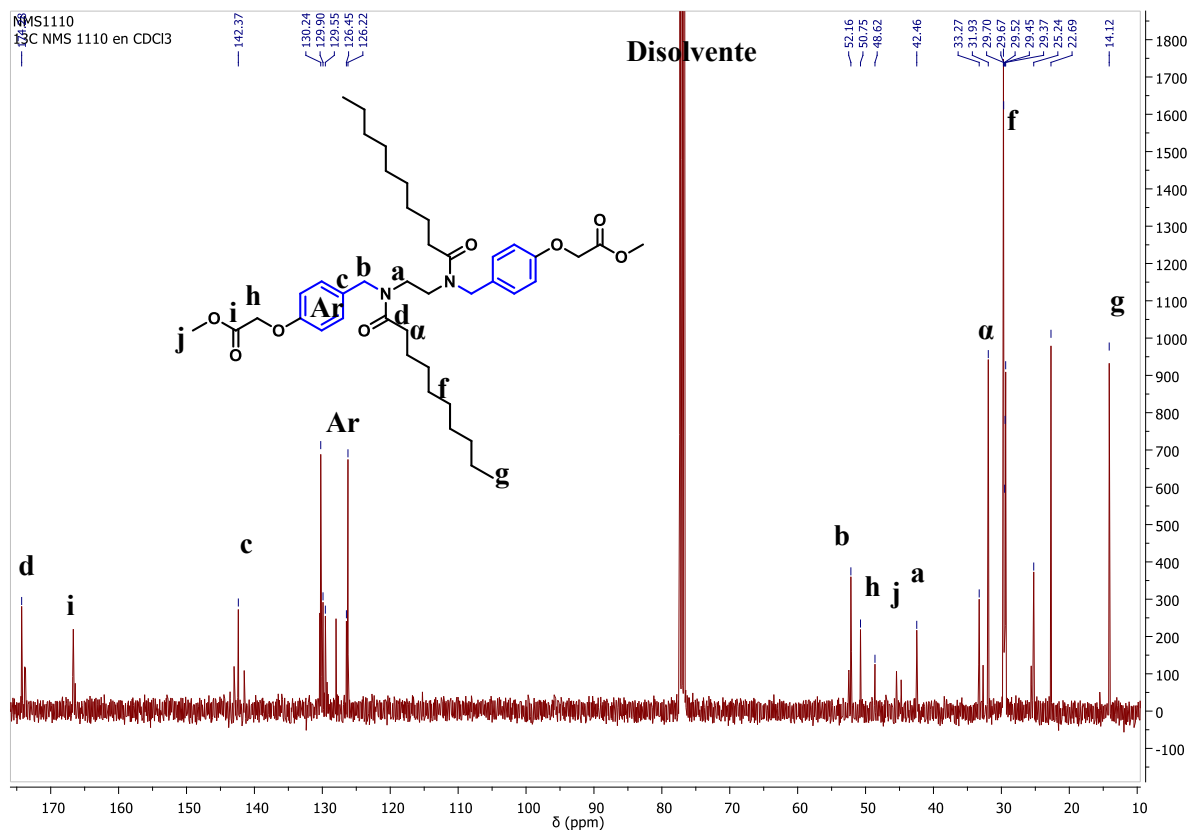
En la Figura 26 se muestra el espectro de ¹³C-RMN de compuesto **3i**, y. A campos altos (14-29 ppm) se pueden identificar todas las señales asociadas a los carbonos de las cadenas alifática, (42-52 ppm) se identifican los carbonos del etileno de la amina metoxi y acetato y

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

carbonos bencílicos. En la región (126 – 130 ppm) se muestran las señales de los carbonos del anillo aromático, y a campos más bajos se encuentran las señales asociadas al carbono arílico (142.37 ppm) y el carbono carbonílico (174.28 ppm). El experimento bidimensional ^1H - ^{13}C -HSQC (Figura 27) permitió corroborar la asignación de las señales de ^{13}C -RMN.

Figura 26.

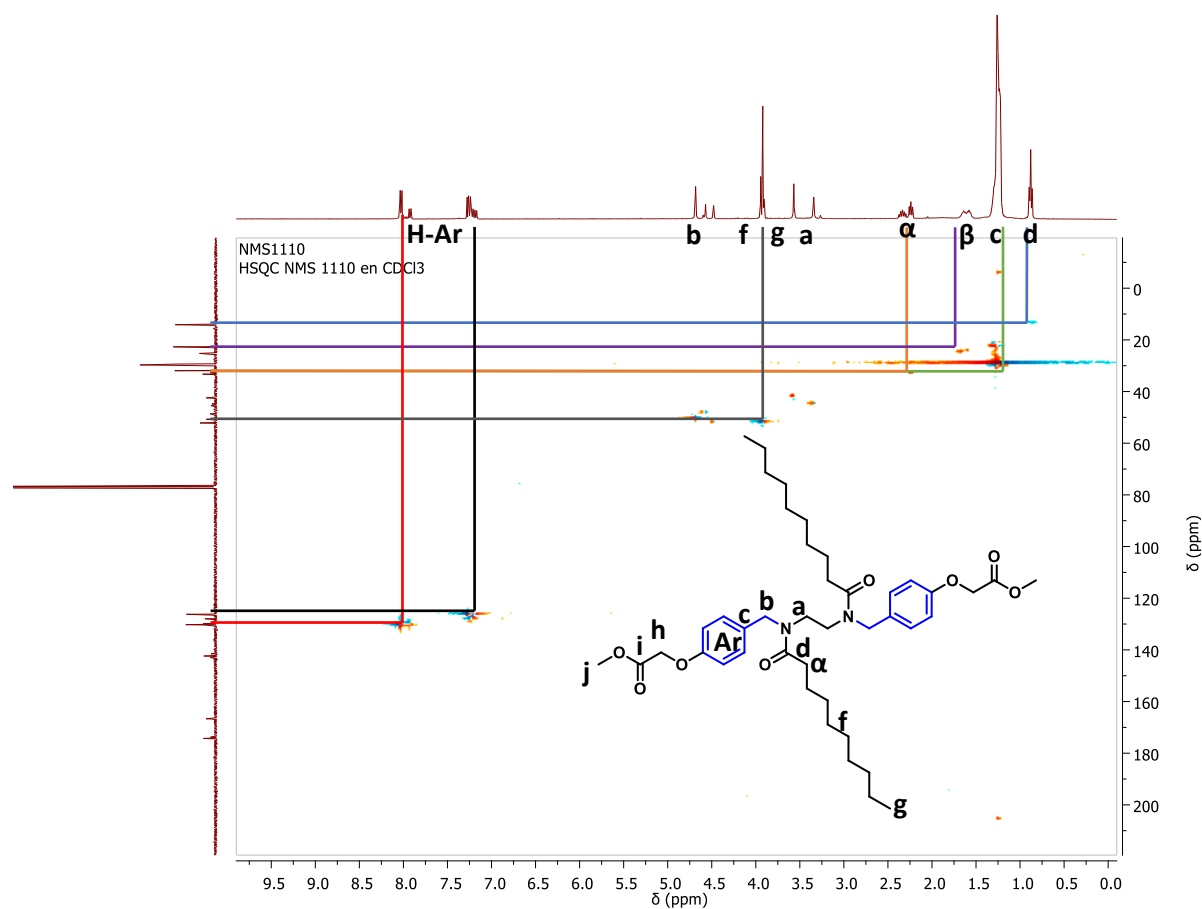
*Espectro ^{13}C -RMN del compuesto estructura Dimetil 2,2'-(((etano-1,2-diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1fenileno))bis(oxi))diacetato **3i**.*



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura 27.

*Espectro ^1H - ^{13}C -HSQC del compuesto estructura Dimetil 2,2'-((((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1fenileno))bis(oxi))diacetato **3i**.*



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

3.6. Evaluación de las propiedades interfaciales de los compuestos 3e-i.

Luego de la correspondiente purificación y caracterización de todos los compuestos *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas 3a-i, se procedió con la evaluación de su actividad interfacial. En este sentido, se llevaron a cabo cuatro pruebas las cuales fueron: la determinación de la (a) tensión superficial e (b) interfacial, (c) el ángulo de contacto, y (d) la estabilidad cualitativa de la interfase.

Es importante resaltar que, debido a la baja solubilidad tanto en agua como en disolventes orgánicos de los compuestos sintetizados, no se logró hacer un estudio de las propiedades interfaciales a diferentes concentraciones, por ende, todas las pruebas anteriormente mencionadas se realizaron empíricamente en una matriz acuosa a relación 70:30 agua: metanol,

3.6.1. Tensión Interfacial y Ángulo de Contacto

La reducción de la tensión interfacial (IFT) y la alteración de la humectabilidad (WA) son dos mecanismos importantes en los procesos de recobro mejorado (EOR). La Tensión Interfacial (IFT) es una medida de la energía que mantiene la separación entre las interfaces de dos fases, lo que influye en su estabilidad. Cuando se reduce la IFT, se facilita la ruptura de la interfaz entre estas dos fases (Manshad et al., 2017). Los estudios sobre tensioactivos demuestran que los tensioactivos eficaces pueden disminuir significativamente la IFT, permitiendo así la formación de microemulsiones al mezclar estas dos fases. La mojabilidad, por su parte, se refiere a la preferencia de una roca por el petróleo o el agua. En una formación donde la roca es "mojada por

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

el petróleo", esta prefiere el petróleo sobre el agua, lo que conlleva a que una cantidad significativa de petróleo quede adherida a la superficie de la roca, convirtiéndose en petróleo residual después de la inundación con agua. En una formación "mojada por agua", la roca prefiere el agua al petróleo, haciendo que el petróleo quede atrapado en los poros y gargantas (Hanamertani et al, 2018).

Por lo tanto, la evaluación de la tensión interfacial y la medición de ángulos de contacto, son los métodos más usados para determinar reducción de tensión interfacial y humectabilidad.

De manera inicial se describe la prueba de tensión interfacial de las soluciones de los compuesto **3e-i**, a través del método de gota colgante, usando el tensiómetro óptico OCA25L-PMC750 de Dataphysics

El procedimiento del método de gota colgante implicó la formación de una gota del crudo trabajado, el cual sus características se encuentran descritas en las **tablas 4 y 5**. La gota se suspendió en cada una de las soluciones de los compuestos evaluados **3e-i** hasta estabilización de la gota en el fluido (Figura 28). Los datos se tomaron una hora después de formada la gota de crudo a 20 °C, con volúmenes de gota entre 50-58 μL . Se tomó registro de aproximadamente 150 puntos de datos IFT donde se reportó el promedio con su desviación estándar (**tabla 10**).

Figura 28.

Gota de crudo en una solución con 50 ppm de 3j en solución agua/metanol (70/30) luego de una hora de estabilización.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

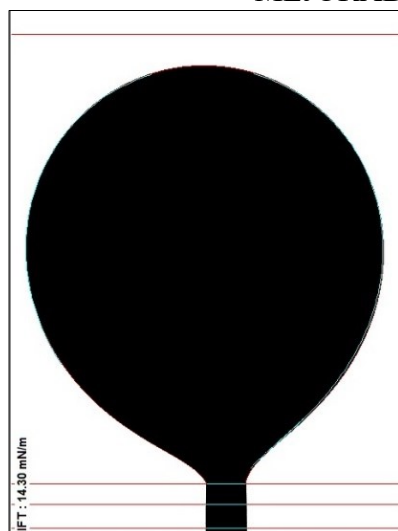


Tabla 10.

*Resultados de tensión interfacial de las soluciones de los compuestos **3e-j**.*

Formulación	Promedio	Desviación
	IFT [mN/m]	estándar
Blanco t1h	13,42	0,94
Sln 3e 1h	15,87	2,61
Sln 3f 1h	16,28	2,17
Sln 3g 1h	17,08	1,87
Sln 3h 1h	16,11	0,79
Sln 3i 1h	15,23	2,00
Sln 3j 1h	14,85	1,98
Agua		
Desionizada	26,30	0,16

La **tabla 10** proporciona los resultados de tensión interfacial obtenidos para las soluciones de compuestos **3e-i** (50 ppm, 70:30 agua: metanol), así como para el blanco (solución

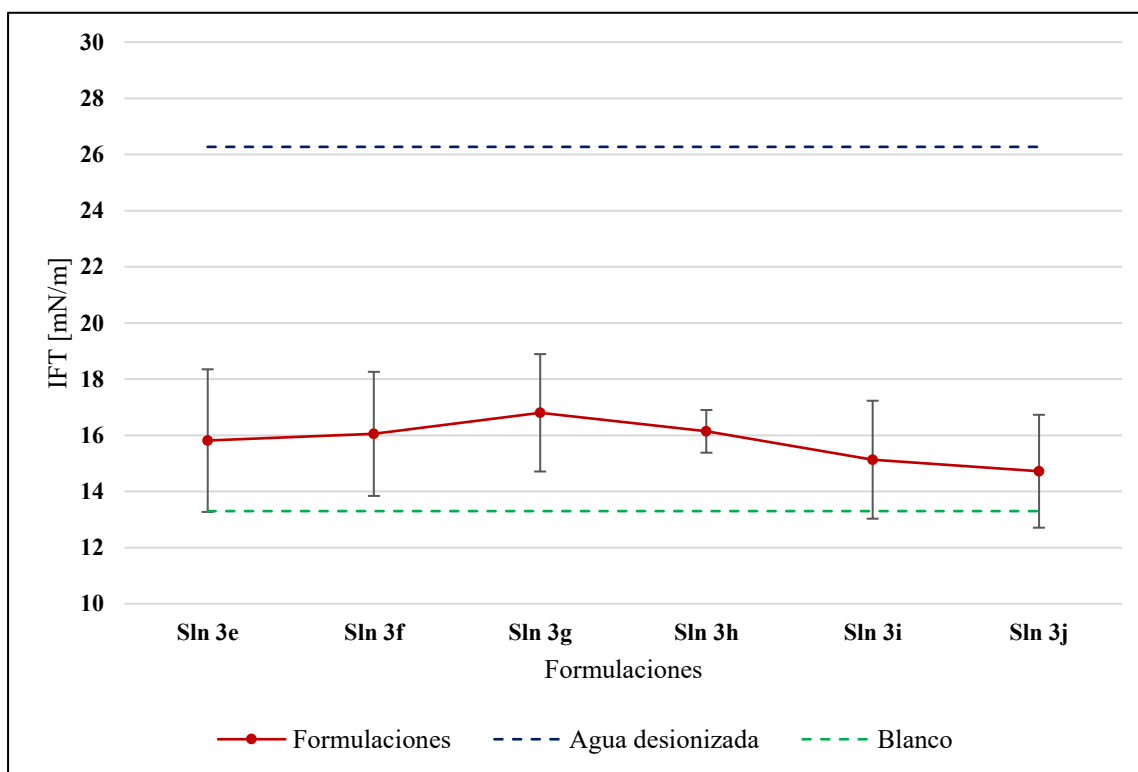
SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

agua-30% metanol) y agua desionizada. De manera general, se observa que, con respecto al valor de tensión interfacial del agua desionizada, las soluciones de los diferentes compuestos mostraron una disminución de tensión interfacial entre 9 y 12 mN/m (error del método ± 0.01 mN/m), siendo los compuestos **3i** y **3j** los que mostraron menores valores de tensión interfacial 15.23 y 14.85 mN/m respectivamente (Figura 29). Sin embargo, la solución blanco (solución agua-30% metanol) mostró un menor valor de tensión interfacial frente al resto de formulaciones, no obstante las diferencias están entre 1 y 3 mN/m, por lo que se podría decir que tanto el blanco como la solución de los compuestos están en un mismo rango de valores de tensión interfacial. Este hecho infiere que el efecto de una disminución en la tensión interfacial respecto al blanco está siendo otorgado por el metanol, el cual es diversamente empleado como co-surfactante en múltiples formulaciones.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura 29.

Tensión interfacial de las soluciones de los compuestos 3e-j.



Para evaluar el estado de humectación de la roca, se tomaron medida de ángulo de contacto, el cual permite medir el ángulo formado entre la interfase de la fase humectante y la superficie de la roca (Al-Anssari et al., 2020) (Ali et al, 2019). La prueba de ángulo de contacto es una técnica utilizada para medir el ángulo formado en el punto de contacto entre una gota de un líquido, el medio circundante y una superficie sólida. Esta prueba se basa en la observación de la forma en que una gota de líquido se extiende y/o se adhiere a la superficie de interés (Bico et al, 2002).

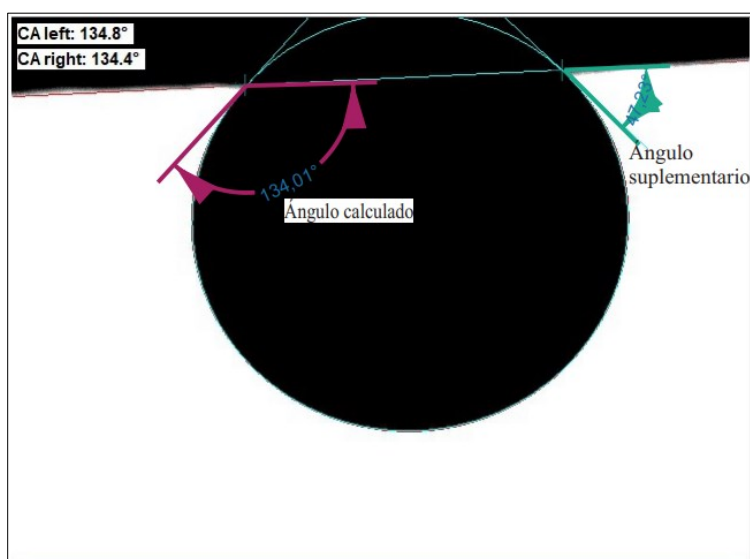
SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

En esta sección se evaluó la humectabilidad del sistema: Solución con tensoactivos-crudo-roca(arenisca), empleando la técnica de gota cautiva con un tensiómetro óptico OCA25L-PMC750 *Dataphysics*. Inicialmente se realizó la inmersión de los fragmentos de roca usadas para el experimento en las soluciones de compuestos **3e-i** (50 ppm, 70:30 agua: metanol) a evaluar durante 1 semana.

Se realizaron dos mediciones y se promediaron los ángulos obtenidos tanto por la derecha (RCA, *Right Contact Angle*) como por la izquierda (LCA, *Left Contact Angle*). Para este trabajo se reportó el ángulo suplementario, teniendo en cuenta que el ángulo calculado se mide en el interior de la gota, desde la línea base hasta la recta tangente a la circunferencia de la gota de crudo figura 30.

Figura 30.

Ángulo de contacto para los sistemas: Solución 50 ppm 3h-crudo-roca(arenisca).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Tabla 11.

*Resultados de ángulo de contacto para los sistemas: Soluciones/compuestos **3e-i** -crudo-roca(arenisca).*

Formulación	Medida 1		Medida 2		CA Prom	Desviación	CA
	LCA [°]	RCA [°]	LCA [°]	RCA [°]	[°]	Estándar	Suplementario [°]
Blanco	151,1	151,2	151,4	151,4	151,3	0,150	28,73
Sln <u>3e</u>	137,4	137,5	138,5	138,5	138,0	0,608	42,03
Sln <u>3f</u>	153,3	153,2	152,2	152,2	152,7	0,608	27,28
Sln <u>3g</u>	138,5	138,7	137,7	137,3	138,1	0,661	41,95
Sln <u>3h</u>	134,8	134,4	133,6	133,7	134,1	0,574	45,88
Sln <u>3i</u>	148,3	148,3	147,9	147,7	148,1	0,300	31,95
Sln <u>3j</u>	151,7	151,6	151,3	151,4	151,5	0,183	28,50
Agua Desionizada	142,2	142,4	141,6	141,7	142,0	0,386	38,03

En la **Tabla 11** se consolidaron los valores de ángulos de contacto medidos sistemas: solución compuestos **3e-i** (50 ppm, 70:30 agua: metanol) -crudo-roca(arenisca), luego de una semana de saturación del medio poroso. El ángulo de contacto obtenido para el agua desionizada fue de 38,03° mostrando una superficie moderadamente humectada al agua de acuerdo con la

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

escala mostrada en la tabla 12 (Fanchi, 2005), resultado que podría ser coherente o estar relacionado con el gran contenido de cuarzo en la muestra.

Tabla 12.

Condiciones de humectabilidad.

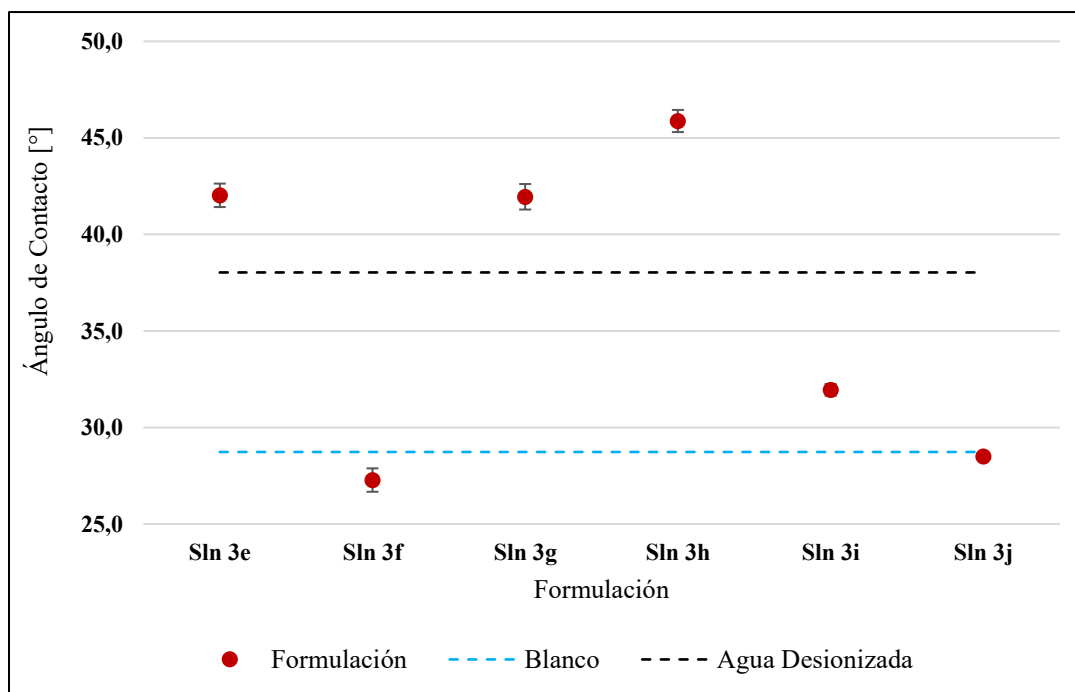
Condiciones de Humectabilidad	Ángulo de contacto (grados)
Fuertemente mojado con agua	0–30
Moderadamente mojado con agua	30–75
Neutralmente húmedo	75–105
Moderadamente húmedo por aceite	105–150
Fuertemente húmedo por aceite	150–180

La humectabilidad del sistema cuando se emplea agua desionizada es 38.03° , cuando se adicional metanol disminuye hasta 28.73° , es decir que el metanol hace que la humectabilidad tienda más hacia el agua. Ahora todos los compuestos tuvieron buena respuesta ya que estuvieron en la escala de humectabilidad al agua (0 a 90°), siendo el 3f y 3j con variaciones significativas de 10.75° y 9.53° respectivamente, los que demostraron favorecer mayor mojado al agua (Figura 31).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura 31.

Ángulo de contacto para los sistemas: Soluciones/compuestos 3e-i -crudo-roca(arenisca).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

3.6.2. Tensión Superficial y Prueba Cualitativa de Capacidad de Emulsificación.

La prueba de tensión superficial es de vital importancia en los procesos de recobro mejorado de petróleo (EOR) debido a su influencia en la eficacia de los surfactantes utilizados. Esta prueba permite seleccionar surfactantes efectivos, optimizar formulaciones, evaluar la estabilidad de emulsiones, reducir costos, minimizar el impacto ambiental y evaluar la efectividad de los procesos en curso (Akhlaghi & Riahi, 2019).

La estabilidad de la emulsión se puede definir como la capacidad del sistema para resistir cambios en sus propiedades fisicoquímicas a lo largo del tiempo. La estabilidad de la emulsión es importante en muchas aplicaciones, sin embargo, en los procesos de recobro mejorado la estabilidad de la emulsión no es deseada, dado que el petróleo crudo debe separarse del agua antes del transporte, o el tratamiento de aguas residuales, donde las emulsiones de petróleo y agua tampoco son deseadas (Ravera et al., 2021).

La medición de la tensión superficial en presencia de un surfactante es un método utilizado para obtener información sobre la capacidad del surfactante para alterar la energía superficial (Khan et al, 2008).

En este trabajo se midió la tensión superficial de las soluciones de los compuestos **3e-i** a una concentración de 50 ppm, en una solución 70:30 agua: metanol, así como para el blanco (solución 70%agua-30% metanol) y agua desionizada, usando un tensiómetro de Anillo/Placa LAUDA TC 1 Modelo: LMT 870 con anillo Du Noüy (Figura 32). El tensiómetro se acondicionó con agua desionizada a 25 °C, y durante cada medición el anillo fue limpiado y secado con llama. Para determinar la tensión superficial, el anillo colgado verticalmente se

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

sumergió en las respectivas soluciones y fue extraído, la fuerza máxima requerida para tirar del anillo a través de la interfaz se registró como la tensión superficial, γ (mN/m). Se realizaron cinco mediciones de tensión superficial, entre 20-140 segundos del experimento, a 25 °C. Los datos se reportaron como el promedio de las mediciones junto con su desviación estándar, los cuales se muestran en la **Tabla 13**.

Figura 32.

Montaje para la medición de tensión superficial con tensiómetro de Anillo/Placa LAUDA TC 1

Modelo: LMT 870.



Tabla 13.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

*Resultados de tensión superficial de las soluciones de los compuestos **3e-j**.*

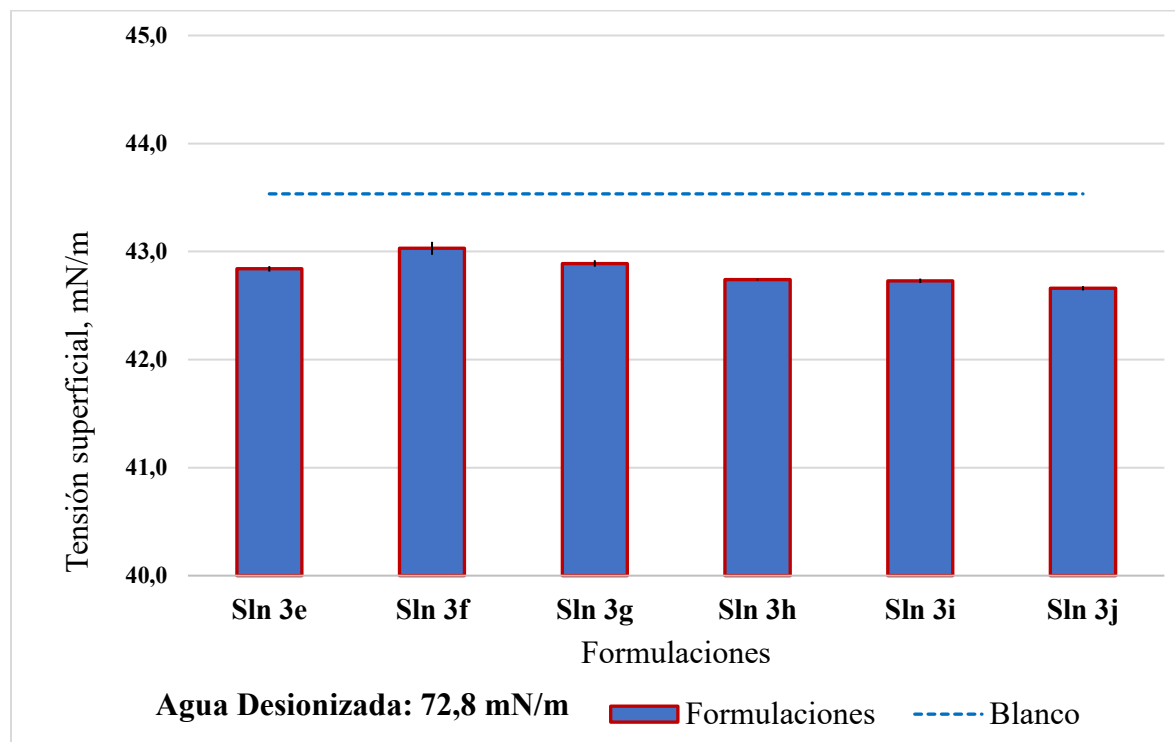
Formulación	SFT	DS Prom
	mN/m	mN/m
M689	42,840	0,025
M691	43,03	0,06
M695	42,740	0,008
M694	42,89	0,03
M6144	42,73	0,02
MG145	42,66	0,02
DW	72,8	

En la figura 33, se muestra el comportamiento de tensión superficial de las soluciones de los compuestos **3e-i**, de manera general tanto el blanco, como las soluciones de los compuestos **3e-i** (50 ppm, 70:30 agua: metanol) presentan valores de tensión superficial muy similares, donde los menores valores los exhiben los compuestos **3i** y **3j**.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura 33.

Tensión superficial de las soluciones de los compuestos 3e-i.



La capacidad de emulsificación de un tensioactivo se ve afectada por la velocidad de difusión del tensioactivo hacia la interfaz, así como por las propiedades físicas de las capas adsorbidas y la resistencia a ruptura de la película interfacial. La baja tensión superficial y la adecuada resistencia mecánica son factores clave para obtener una emulsión persistente (Hu et al, 2016).

La prueba cualitativa de capacidad de emulsificación se llevó a cabo empleando 10 mL de soluciones de los compuestos 3e-i (50 ppm, 70:30 agua: metanol), y 10 mL del crudo descrito en las **tablas 4 y 5**. En las Figuras 35, 36, 37, 38 y 39, se muestran las emulsiones después de 5 minutos, 2 horas, 6 horas, 24 horas y 48 horas de ser formadas las emulsiones.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura 34.

Emulsiones 5 minutos después de ser formadas.

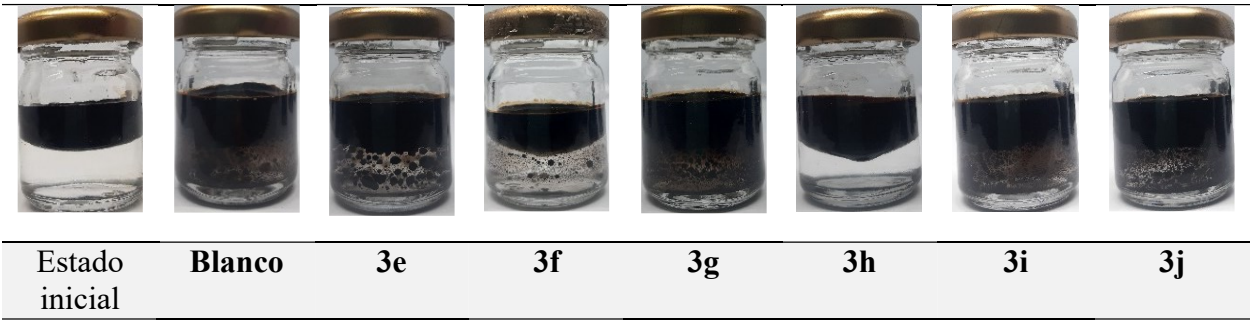


Figura 35.

Emulsiones 2 horas después de ser formadas.

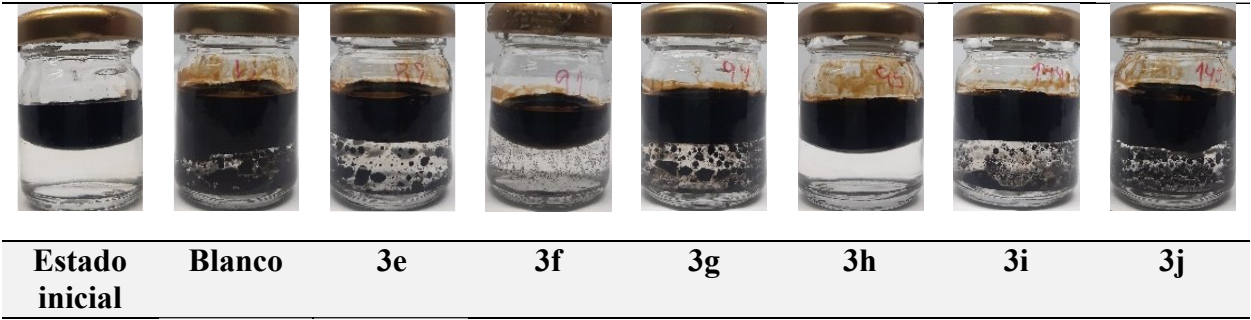


Figura 36.

Emulsiones 6 horas después de ser formadas.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

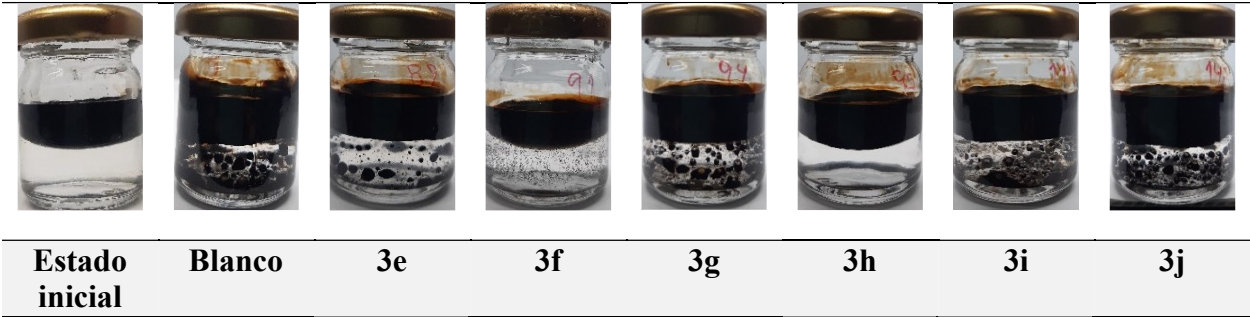


Figura 37.

Emulsiones 24 horas después de ser formadas.

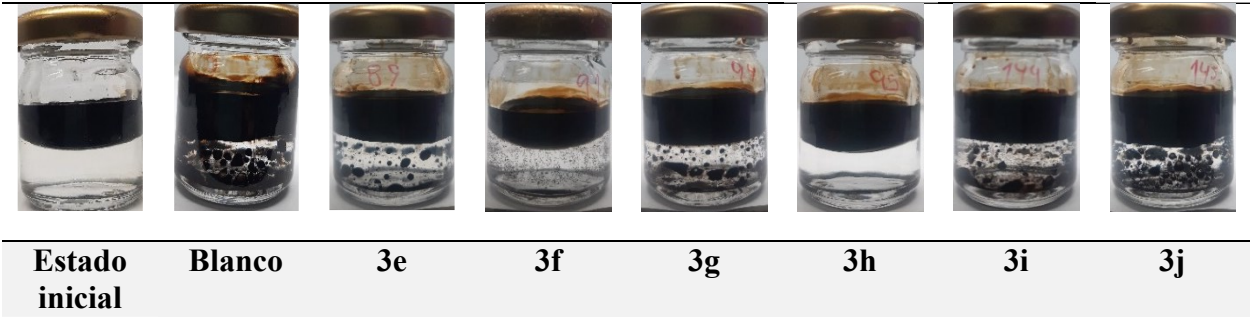
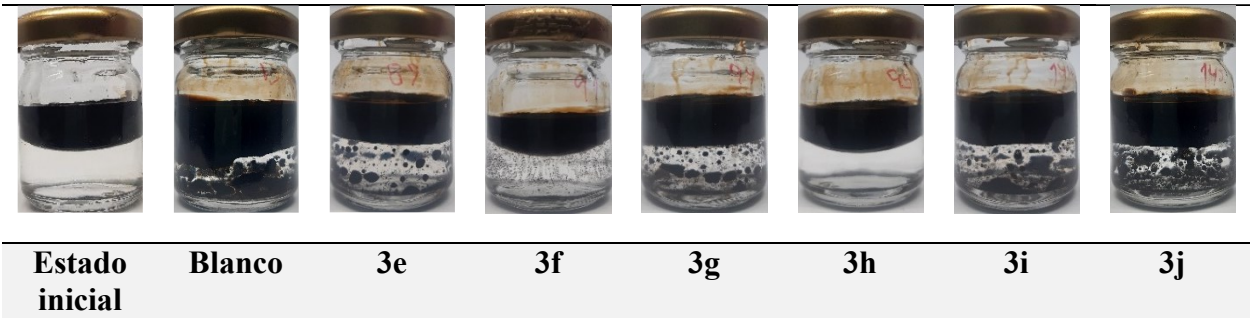


Figura 38.

Emulsiones 48 horas después de ser formadas.



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Como se puede apreciar en la evidencia fotográfica, se forman de aglomerados oleosos macroscópicos, lo cual es indicativo de emulsiones poco estables (Abismaïl et al, 1999). En los sistemas conteniendo los compuestos 3e, 3g, 3i y 3j, muestran un comportamiento diferente al que contiene el compuesto 3h, y el compuestos 3f los cuales se separaron rápidamente. La separación completa de las fases se puede observar a las 2 horas de formadas las emulsiones. Por lo tanto, las emulsiones formadas con el crudo evaluado son clasificadas como emulsiones poco estables, lo cual es positivo para el tratamiento en superficie de los fluidos producidos en procesos de recobro mejorado

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

4. Conclusiones

A partir de los derivados *N,N*-bis-hetarilidenaminas (1a-c) y a través de una aminación reductiva vía la formación de bases de Schiff empleando como precursores benzaldehído, 4-hidroxibenzaldehído y etilendiamina, fueron sintetizadas de forma eficiente los núcleos moleculares *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril)acilamidas (3a-j) empleando una metodología clásicas de condensación.

Acceder a las estructuras moleculares *N,N*-aquil-bis-(*N*-metilaril) acrilamidas sulfonadas y tipo carboxilato no fue posible bajo las condiciones de reacción y reactivos empleados. Sin embargo, se desarrollaron cuatro estructuras tipo nonilfenoles (3e-h) y dos derivados aril ésteres etoxilados (3i-j), partiendo de los derivados *N,N*-bis-hetarilidenaminas (1a-c) y empleando una metodología de condensación convencional, la cual permitió acceder eficazmente a las estructuras (3e-i) con porcentajes de rendimiento en el intervalo entre 58 % y 91 %.

Debido a la baja solubilidad, en agua y en disolventes orgánicos, de los compuestos sintetizados 3e-j, no se logró hacer un estudio de estas propiedades interfaciales a diferentes concentraciones, por lo tanto, las pruebas de tensión superficial, tensión interfacial, ángulo de contacto y la prueba cualitativa de la capacidad de emulsificación se realizaron en una matriz de agua y 30% de metanol a 50 ppm.

La actividad tensoactiva de los compuestos 3e-j mostró que las soluciones de los compuestos 3i y 3j mostraron menores valores de tensión interfacial 15.23 y 14.85 mN/m respetivamente. Tanto el blanco como la solución de los compuestos están en un mismo rango de valores de tensión interfacial. Y con respecto a la tensión superficial, tanto el blanco, como las

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

soluciones de los compuestos 3e-j presentan valores de tensión superficial muy similares, donde los menores valores los exhiben los compuestos 3i y 3j.

Del resultado del estudio de la humectabilidad para los sistemas: soluciones/compuestos 3e-j -crudo-roca(arenisca), mostraron que cuando se emplea agua desionizada es 38.03° , y cuando se adicional metanol disminuye hasta 28.73° , por lo que se infiere decir que el metanol mejora las propiedades de la humectabilidad. Sin embargo, se concluye todos los compuestos promovieron valores de ángulo de contacto en el rango que caracteriza a los sistemas con tendencia de humectabilidad al agua (0 a 90°), los mejores candidatos, en función de su afinidad inherente a estados preferentes de humectabilidad al agua o hidrofílicos, fueron 3f y 3j.

La prueba cualitativa de capacidad de emulsificación muestra que la separación completa de las fases se observa a las 2 horas de formadas las emulsiones, por lo tanto, las emulsiones formadas por las soluciones de los compuestos obtenidos en este trabajo y el crudo evaluado son clasificadas como emulsiones poco estables, lo cual es positivo para el tratamiento en superficie de los fluidos producidos en procesos de recobro mejorado

Se recomienda evaluar la eficiencia de estos compuestos en formulaciones en sinergia con otros surfactantes comerciales y en otras aplicaciones como, por ejemplo, mejoradores de movilidad, rompedores de emulsión, entre otras.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Referencias Bibliográficas

- Abismail, B., Canselier, J. P., Wilhelm, A. M., Delmas, H., & Gourdon, C. (1999). Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrasonics sonochemistry*, 6(1-2), 75-83.
- Acir, I. H., & Guenther, K. (2018). Endocrine-disrupting metabolites of alkylphenol ethoxylates— a critical review of analytical methods, environmental occurrences, toxicity, and regulation. *Science of the Total Environment*, 635, 1530-1546.
- Akhlaghi, N., & Riahi, S. (2019). Salinity effect on the surfactant critical micelle concentration through surface tension measurement. *Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology*, 8(4), 50-63.
- Al-Anssari, S., Ali, M., Memon, S., Bhatti, M. A., Lagat, C., & Sarmadivaleh, M. (2020). Reversible and irreversible adsorption of bare and hybrid silica nanoparticles onto carbonate surface at reservoir condition. *Petroleum*, 6(3), 277-285.
- Ali, M., Sahito, M. F., Jha, N. K., Memon, S., Keshavarz, A., Iglauer, S., ... & Sarmadivaleh, M. (2020). Effect of nanofluid on CO₂-wettability reversal of sandstone formation; implications for CO₂ geo-storage. *Journal of colloid and interface science*, 559, 304-312.
- Ali, S. F., & Thomas, S. (1996). The promise and problems of enhanced oil recovery methods. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 35(07).
- Alvarado, V., & Manrique, E. (2010). Enhanced oil recovery: an update review. *Energies*, 3(9), 1529-1575.
- Ambastha, A. (2008). Heavy-oil Recovery. Society of Petroleum Engineers.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

- Antonczak, S., Ruiz-Lopez, M. F., & Rivail, J. L. (1994). Ab initio analysis of water-assisted reaction mechanisms in amide hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 116(9), 3912-3921.
- Bachari, Z., Isari, A. A., Mahmoudi, H., Moradi, S., & Mahvelati, E. H. (2019). Application of Natural Surfactants for Enhanced Oil Recovery – Critical Review. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 221, 012039
- Barbosa, L. H., & Talero, P. H. (2011). Descripción De Un Flujo Discrepante Mediante La Ecuación De Young-Laplace Modificada. *Revista Colombiana de Física*, 43(3), 571.
- Bashir, A., Haddad, A. S., & Rafati, R. (2022). A review of fluid displacement mechanisms in surfactant-based chemical enhanced oil recovery processes: Analyses of key influencing factors. *Petroleum Science*, 19(3), 1211-1235.
- Bera, A., & Babadagli, T. (2015). Status of electromagnetic heating for enhanced heavy oil/bitumen recovery and future prospects: A review. *Applied energy*, 151, 206-226.
- Berhanu, A. L., Mohiuddin, I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., & Kim, K. H. (2019). A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74-91.
- Bico, J., Thiele, U., & Quéré, D. (2002). Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1-3), 41-46.
- Blankenship, A. L., & Coady, K. (2005). Nonylphenol. *Encyclopedia of toxicology*, 260-263.
- Bormashenko, E. Y. (2018). Wetting of real surfaces. In *Wetting of Real Surfaces*. de Gruyter.
- Boustietd, T. W., Pearce, K. P., Nyamini, S. B., Angelis-Dimakis, A., & Camp, J. E. (2019). Synthesis of amides from acid chlorides and amines in the bio-based solvent Cyrene (TM). *GREEN CHEMISTRY*, 21(13), 3675-3681.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

- Bunton, C. A., Robinson, L. B., Schaak, J., & Stam, M. F. (1971). Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents. *The Journal of Organic Chemistry*, 36(16), 2346-2350.
- Christensen, J. R., Stenby, E. H., & Skauge, A. (2001). Review of WAG field experience. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 4(02), 97-106.
- Da Silva, D. C., da Hora, L. F., de Araujo, J. D. C., Arruda, G. M., da Costa, F. M. F., Rodrigues, M. A. F., & Neto, A. D. O. W. (2022). Evaluation of nonylphenol surfactant in enhanced oil recovery by SAG and WAG method. *Fuel*, 314, 122717.
- De Araújo, J. D. C., de Oliveira, G. V. B., de Meneses Lourenço, M. C., da Silva, D. C., de Castro Dantas, T. N., Rodrigues, M. A. F., & Neto, A. D. O. W. (2022). Adsorption study of non-ionic ethoxylated nonylphenol surfactant for sandstone reservoirs: Batch and continuous flow systems. *Journal of Molecular Liquids*, 366, 120313.
- De Marigorta, E. M., de Los Santos, J. M., de Retana, A. M. O., Vicario, J., & Palacios, F. (2019). Multicomponent reactions (MCRs): a useful access to the synthesis of benzo-fused γ -lactams. *Beilstein journal of organic chemistry*, 15(1), 1065-1085.
- Deng, X., Tariq, Z., Murtaza, M., Patil, S., Mahmoud, M., & Kamal, M. S. (2021). Relative contribution of wettability Alteration and interfacial tension reduction in EOR: A critical review. *Journal of Molecular Liquids*, 325, 115175.
- Dong, X., Liu, H., Chen, Z., Wu, K., Lu, N., & Zhang, Q. (2019). Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection. *Applied energy*, 239, 1190-1211.
- Ebnesajjad, S. (2011). Surface tension and its measurement. In *Handbook of adhesives and surface preparation* (pp. 21-30). William Andrew Publishing.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

- Elraies, K. A., & Tan, I. M. (2012). The application of a new polymeric surfactant for chemical EOR. Introduction to enhanced oil recovery (EOR) processes and bioremediation of oil-contaminated sites.
- Fanchi, J. R. (2005). Principles of applied reservoir simulation. Elsevier.
- Faour, G., Grimaldi, M., Richou, J., & Bois, A. (1996). Real-time pendant drop tensiometer using image processing with interfacial area and interfacial tension control capabilities. *Journal of colloid and interface science*, 181(2), 385-392.
- Gang, H. Z., He, X., He, X., Bao, X., Liu, J., Yang, S., ... & Mu, B. Z. (2021). Interfacial properties and salt tolerance of carboxylated nonylphenol ethoxylate surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 616, 126222.
- Hanamertani, A. S., Pilus, R. M., Manan, N. A., & Ahmed, S. (2018, April). Surface and interfacial tension behavior in the use of ionic liquids as additives for surfactant-based enhanced oil recovery. In *SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition* (pp. SPE-192278). SPE.
- Hirasaki, G. J., Miller, C. A., & Pope, G. A. (2005). Surfactant based enhanced oil recovery and foam mobility control. Rice University.
- Hirsch, R. L., Bezdek, R., & Wendling, R. (2007). Peaking of world oil production and its mitigation. In *Driving climate change* (pp. 9-27). Academic Press.
- Hite, J. R., Stosur, G., Carnahan, N. F., & Miller, K. (2003). IOR and EOR: Effective communication requires a definition of terms. *Journal of Petroleum Technology*, 55(06), 16-16.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

- Hu, L., Pan, H., Zhou, Y., & Zhang, M. (2011). Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: a brief review. *BioResources*, 6(3).
- Hu, X., Li, M., Peng, C., & Davarpanah, A. (2020). Hybrid thermal-chemical enhanced oil recovery methods; an experimental study for tight reservoirs. *Symmetry*, 12(6), 947.
- Hu, Z. Y., Zhu, H. L., Wang, J. L., & Cao, D. L. (2016). Surface activities of three anionic gemini surfactants derived from cyanuric chloride: effect of a branched hydrophobic chain. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19, 487-492.
- Iglauer, S., Wu, Y., Shuler, P., Tang, Y., & Goddard III, W. A. (2010). New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. *Journal of Petroleum science and Engineering*, 71(1-2), 23-29.
- Khalil, M., Jan, B. M., Tong, C. W., & Berawi, M. A. (2017). Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges. *Applied energy*, 191, 287-310.
- Khan, M. Y., Samanta, A., Ojha, K., & Mandal, A. (2008). Interaction between aqueous solutions of polymer and surfactant and its effect on physicochemical properties. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 3(5), 579-585.
- Ko, K. M., Chon, B. H., Jang, S. B., & Jang, H. Y. (2014). Surfactant flooding characteristics of dodecyl alkyl sulfate for enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), 228-233.
- Kokal, S., & Al-Kaabi, A. (2010). Enhanced oil recovery: challenges & opportunities. *World Petroleum Council: Official Publication*, 64, 64-69.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

- Kothencz, R., Nagy, R., Bartha, L., & Vágó, Á. (2017). Improvement of the selection method of surfactants and their mixtures for chemical enhanced oil recovery. *Chemical Engineering Communications*, 204(4), 440-444.
- Lau, H. C., Yu, M., & Nguyen, Q. P. (2017). Nanotechnology for oilfield applications: Challenges and impact. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 157, 1160-1169.
- Lee, B. B., Chan, E. S., Ravindra, P., & Khan, T. A. (2012). Surface tension of viscous biopolymer solutions measured using the du Nouy ring method and the drop weight methods. *Polymer bulletin*, 69, 471-489.
- Manshad, A. K., Rezaei, M., Moradi, S., Nowrouzi, I., & Mohammadi, A. H. (2017). Wettability alteration and interfacial tension (IFT) reduction in enhanced oil recovery (EOR) process by ionic liquid flooding. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 153-162.
- Matijevic, E., & Good, R. J. (Eds.). (2012). *Surface and colloid science* (Vol. 12). Springer Science & Business Media.
- Menger, F., Keiper, J., & Azov, V. (2000). Gemini surfactants with acetylenic spacers. *Langmuir*, 16(5), 2062-2067.
- Merrett, K., Cornelius, R. M., McClung, W. G., Unsworth, L. D., & Sheardown, H. (2002). Surface analysis methods for characterizing polymeric biomaterials. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 13(6), 593-621.
- Millward, G. E., & Taylor, A. (2019). *Geochemistry| Sediment Analysis*.
- Mokheimer, E. M., Hamdy, M., Abubakar, Z., Shakeel, M. R., Habib, M. A., & Mahmoud, M. (2019). A comprehensive review of thermal enhanced oil recovery: techniques evaluation. *Journal of Energy Resources Technology*, 141(3), 030801.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

- Morita, A., Carastan, D., & Demarquette, N. (2002). Influence of drop volume on surface tension evaluated using the pendant drop method. *Colloid and Polymer Science*, 280, 857-864.
- Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T., & Salino, P. (2014). Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2006), 20120320.
- Muñoz, J. H. P. (2017). *Crudos pesados: La realidad del sector hidrocarburos de Colombia*. (184), 3.
- Naqvi, S. (2012). *Enhanced oil recovery of heavy oil by using thermal and non-thermal methods*. Dalhousie University.
- Nwidee, L. N., Theophilus, S., Barifcani, A., & Romero-Zerón, L. (2016). Chemical Enhanced Oil Recovery (CEOR)-a Practical Overview.
- Oguz, H. N., & Prosperetti, A. (1989). Surface-tension effects in the contact of liquid surfaces. *Journal of Fluid Mechanics*, 203, 149-171.
- Park, J., Pasaogullari, U., & Bonville, L. (2018). Wettability measurements of irregular shapes with Wilhelmy plate method. *Applied Surface Science*, 427, 273-280.
- Patil, S., Jadhav, S. D., & Shinde, S. K. (2012). CES as an efficient natural catalyst for synthesis of Schiff bases under solvent-free conditions: an innovative green approach. *Organic Chemistry International*, 2012.
- Pickel, T. C., Karahalidis, G. J., Buru, C. T., Bacsá, J., & Scarborough, C. C. (2018). Synthesis of Previously Inaccessible Derivatives of 1, 4, 7-Tri-R-1, 4, 7-Triazacyclononane, Including Chiral Examples, and a Rapid Synthesis of the HCl Salts of H3tacn and H4dtne. *European Journal of Organic Chemistry*, 2018(48), 6876-6889.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

- Prydatko, A. V., Belyaeva, L. A., Jiang, L., Lima, L. M., & Schneider, G. F. (2018). Contact angle measurement of free-standing square-millimeter single-layer graphene. *Nature Communications*, 9(1), 4185.
- Ravera, F., Dziza, K., Santini, E., Cristofolini, L., & Liggieri, L. (2021). Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 288, 102344.
- Rellegadla, S., Prajapat, G., & Agrawal, A. (2017). Polymers for enhanced oil recovery: fundamentals and selection criteria. *Applied microbiology and biotechnology*, 101, 4387-4402.
- Saien, J., & Fadaei, V. (2018). The study of interfacial tension of kerosene-water under influence of CTAB surfactant and different size silica nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 255, 439-446.
- Samanta, A., Ojha, K., Sarkar, A., & Mandal, A. (2011). Surfactant and surfactant-polymer flooding for enhanced oil recovery. *Advances in Petroleum Exploration and Development*, 2(1), 13-18.
- Sandersen, S. B. (2012). Enhanced oil recovery with surfactant flooding.
- Schön, J. H. (2015). Pore Space Properties. *Physical Properties of Rocks - Fundamentals and Principles of Petrophysics*, 21–84. doi:10.1016/b978-0-08-100404-3.00002-0
- Schramm, L. L., & Marangoni, D. G. (2000). Surfactants and their solutions: Basic principles. *Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry*, 3-50.
- Selby, R., Alikhan, A. A., & Ali, S. F. (1989). Potential of non-thermal methods for heavy oil recovery. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 28(04).

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

- Seright, R. S., Liang, J., & Seldal, M. (1998). Sizing gelant treatments in hydraulically fractured production wells. *SPE Production & Facilities*, 13(04), 223-229.
- Stalkup Jr, F. I. (1983). Status of miscible displacement. *Journal of Petroleum Technology*, 35(04), 815-826.
- Tawfik, S. M. (2015). Synthesis, surface, biological activity and mixed micellar phase properties of some biodegradable gemini cationic surfactants containing oxycarbonyl groups in the lipophilic part. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 171-183.
- Tedeschi, C., Möhwald, H., & Kirstein, S. (2001). Polarity of layer-by-layer deposited polyelectrolyte films as determined by pyrene fluorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 123(5), 954-960.
- Thomas, S. (2008). Enhanced oil recovery-an overview. *Oil & Gas Science and Technology- Revue de l'IFP*, 63(1), 9-19.
- Viades-Trejo, J., & Gracia-Fadrique, J. (2007). Curvatura y termodinámica. *Educación química*, 18(2), 128-132.
- Williamson, A. (1850). XLV. Theory of ætherification. *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science*, 37(251), 350-356.
- Xing, H., & Yaylayan, V. (2020). Mechanochemical generation of Schiff bases and Amadori products and utilization of diagnostic MS/MS fragmentation patterns in negative ionization mode for their analysis. *Carbohydrate Research*, 495, 108091.
- Xue, J., Shi, P., Zhu, L., Ding, J., Chen, Q., & Wang, Q. (2014). A modified captive bubble method for determining advancing and receding contact angles. *Applied surface science*, 296, 133-139.

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

- Yadav, S. S., Sikarwar, B. S., Ranjan, P., Janardhanan, R., & Goyal, A. (2020). Surface tension measurement of normal human blood samples by pendant drop method. *Journal of Medical Engineering & Technology*, 44(5), 227-236.
- Yuan, Y., & Lee, T. R. (2013). Contact angle and wetting properties. *Surface science techniques*, 3-34.
- Zhang, H., & Bai, B. (2011). Preformed-particle-gel transport through open fractures and its effect on water flow. *SPE Journal*, 16(02), 388-400.
- Zuo, Y. Y., Ding, M., Li, D., & Neumann, A. W. (2004). Further development of axisymmetric drop shape analysis-captive bubble for pulmonary surfactant related studies. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*

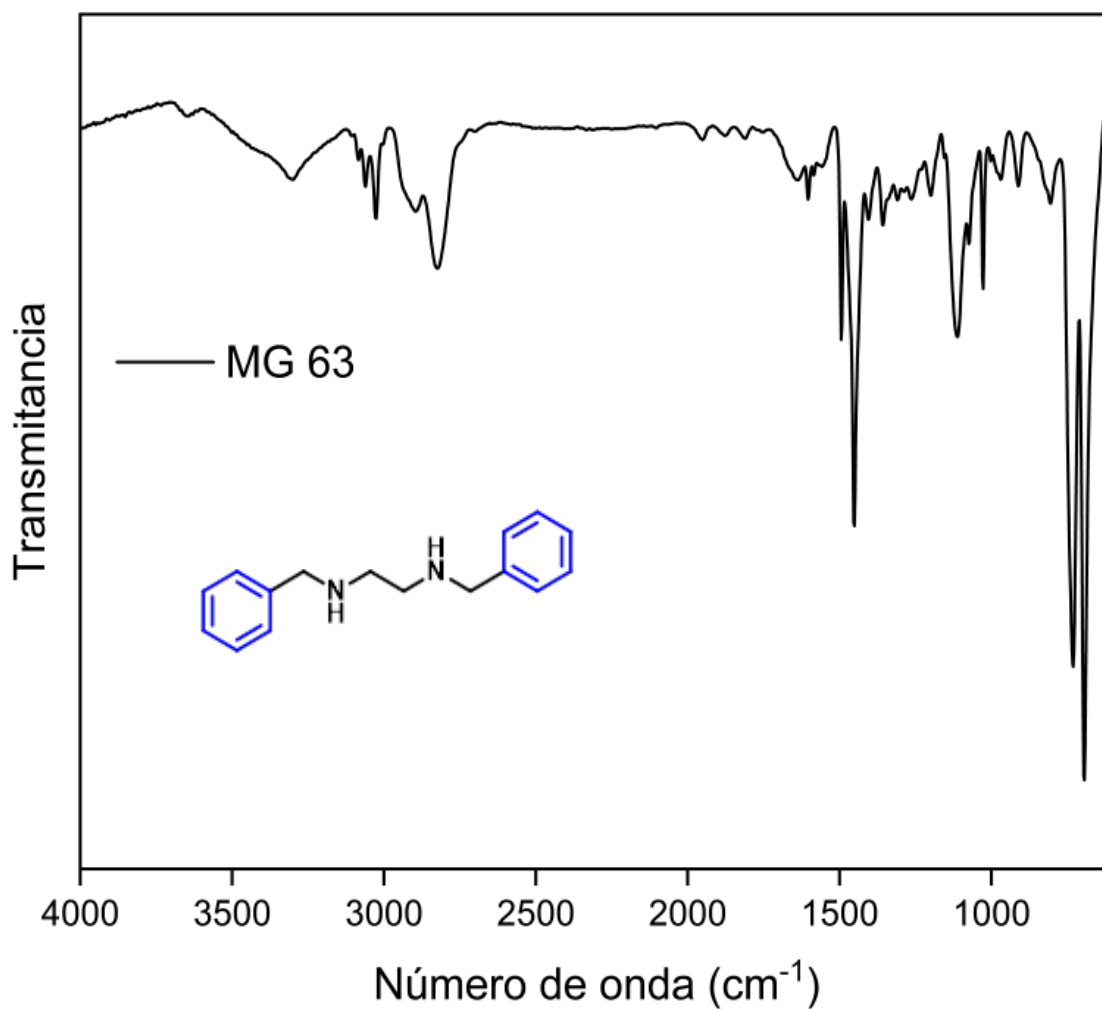
SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Apéndices

Apéndice A. Espectro de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto N,N-dibenciletano-1,2-diamina (1a) .

Figura A1

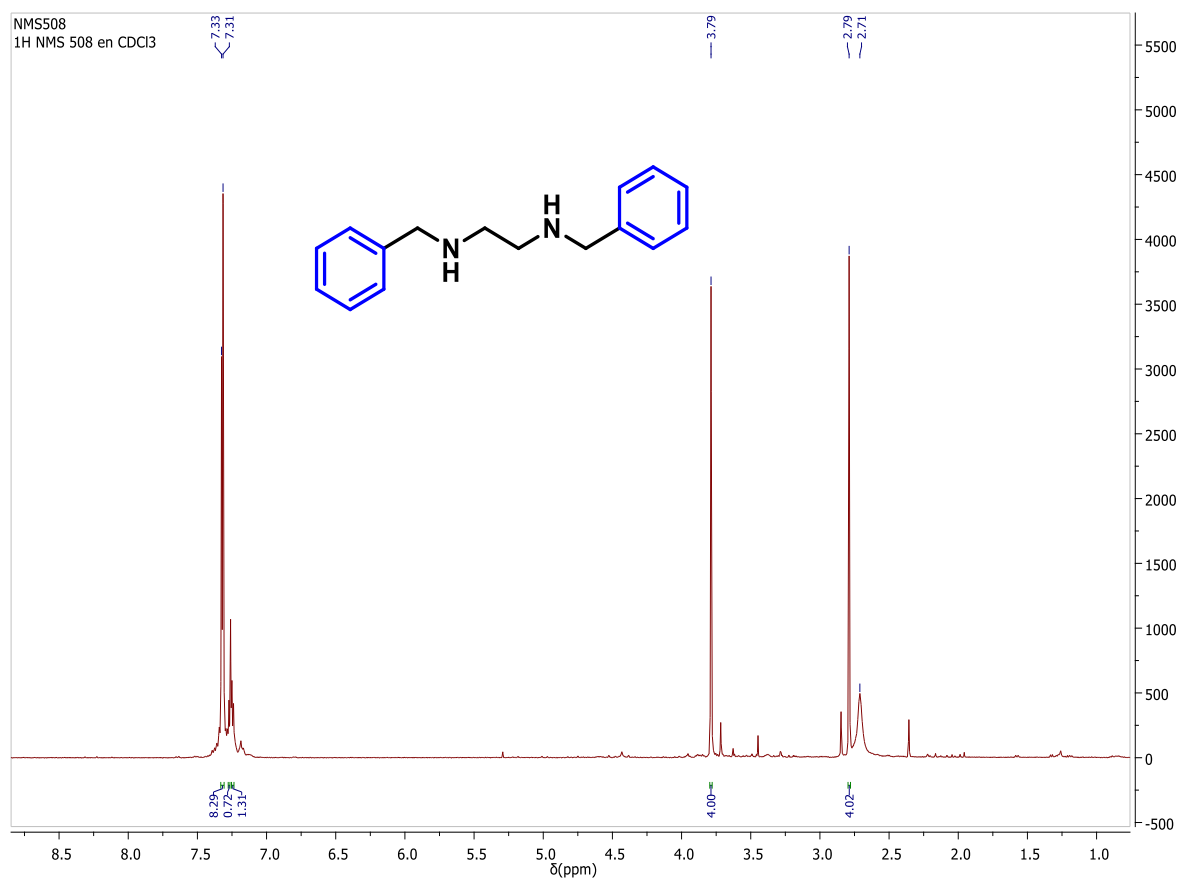
Espectro de IR (1a).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura A2

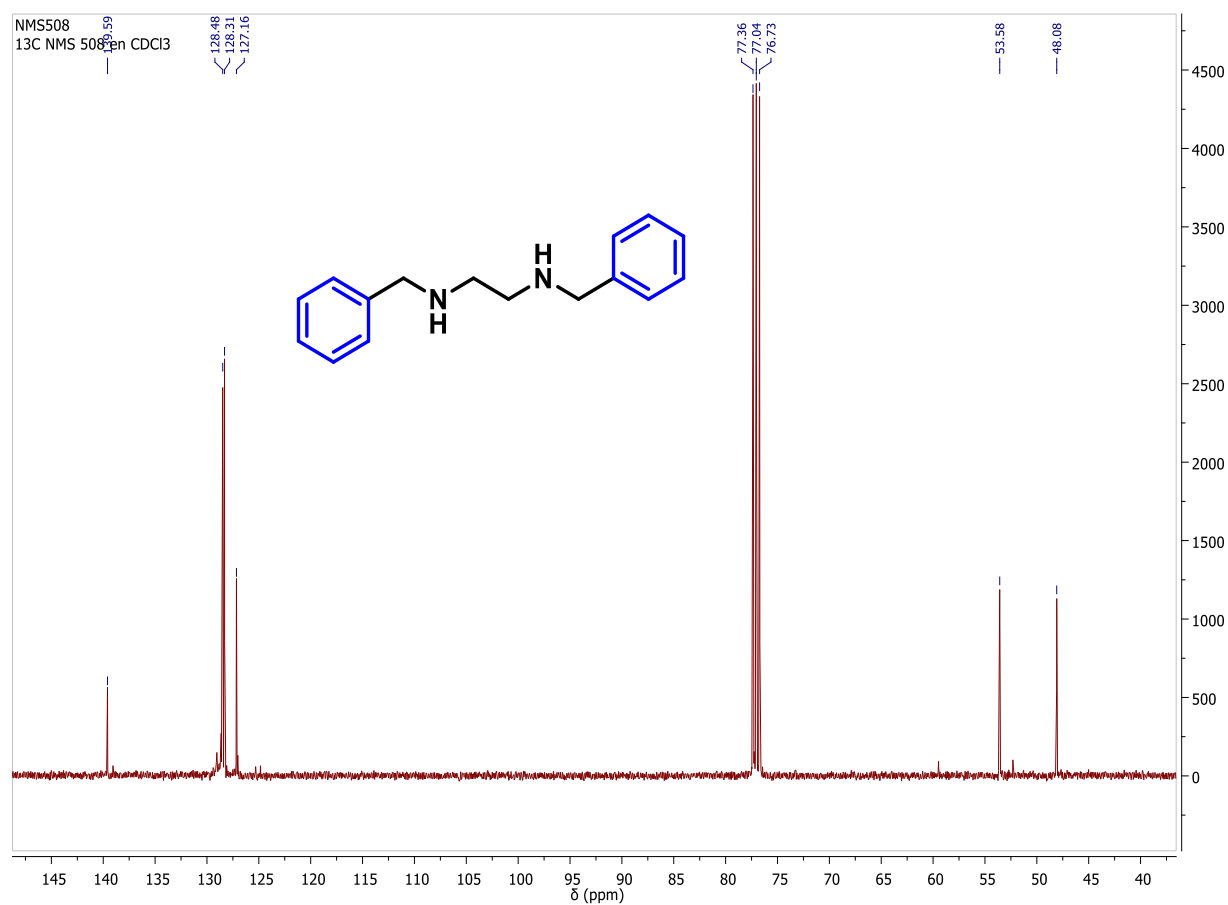
Espectro de ^1H -RMN (1a).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura A3

*Espectro de ^{13}C -RMN (*1a*).*

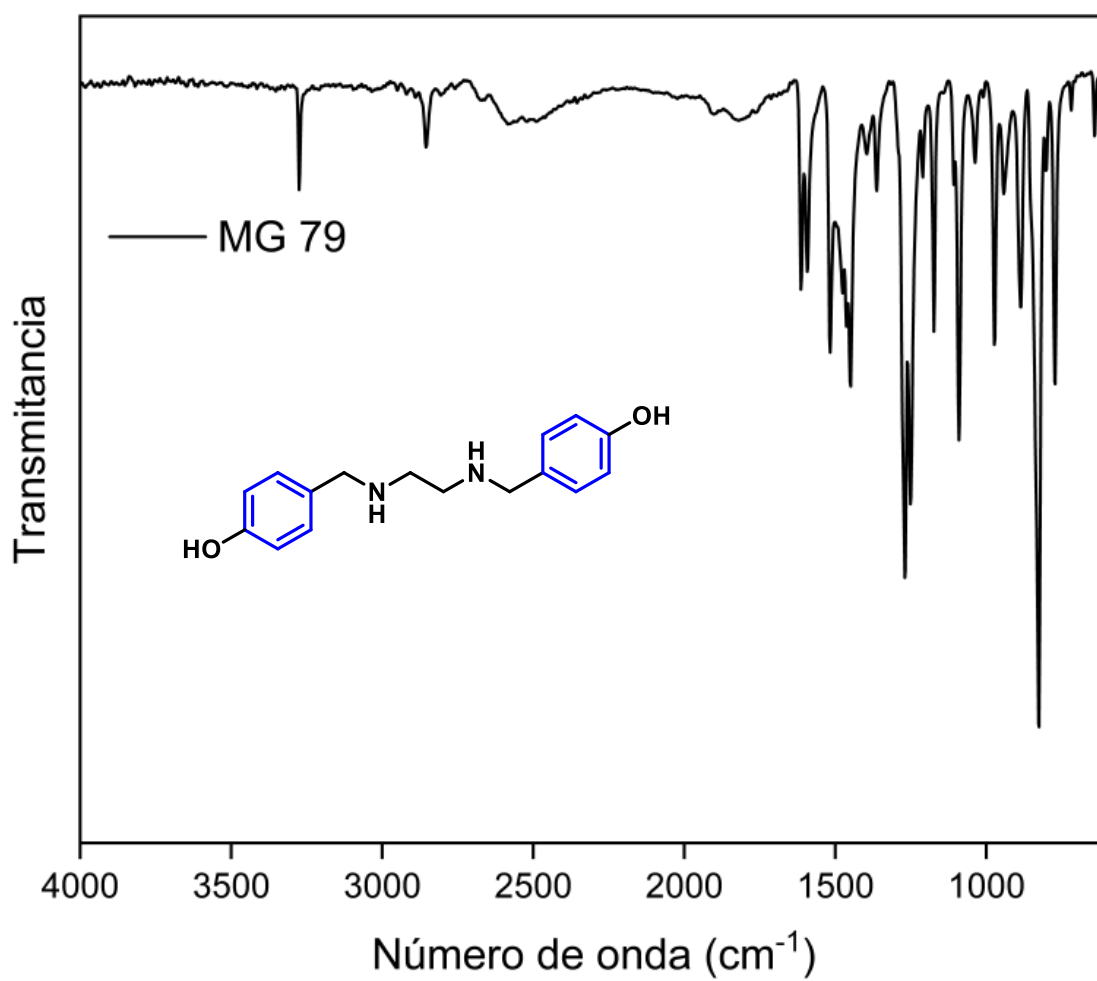


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Apéndice B. Espectro de IR, del compuesto 4,4'-((etano-1,2-diilbis(azanediil))bis(metileno))difenol (1b).

Figura B1

Espectro de IR (1b).

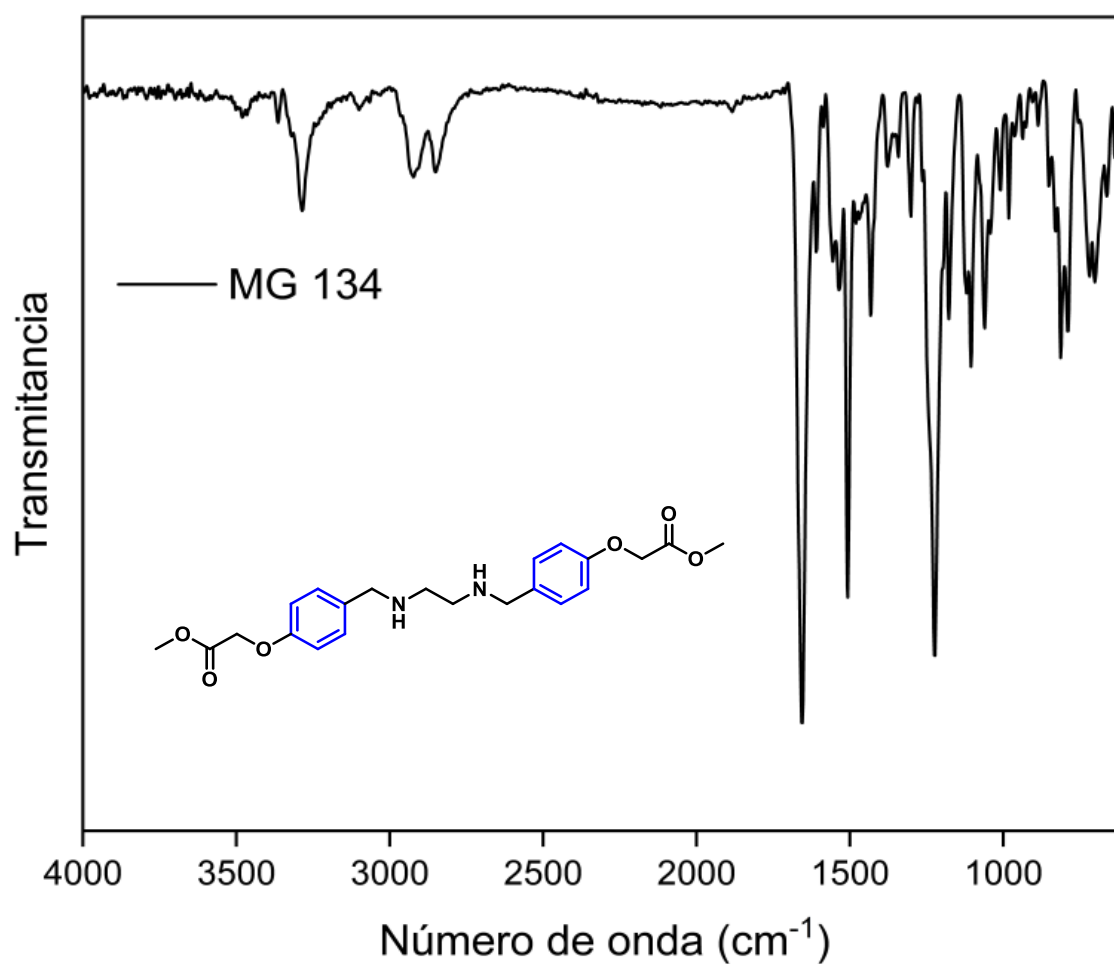


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Apéndice C. Espectro de IR, ¹H-RMN del compuesto Dimetil2,2'-((((etano-1,2-diilbis(azanedil))bis(metileno))bis(4,1-fenileno))bis(oxi))diacetato (1c).

Figura C1

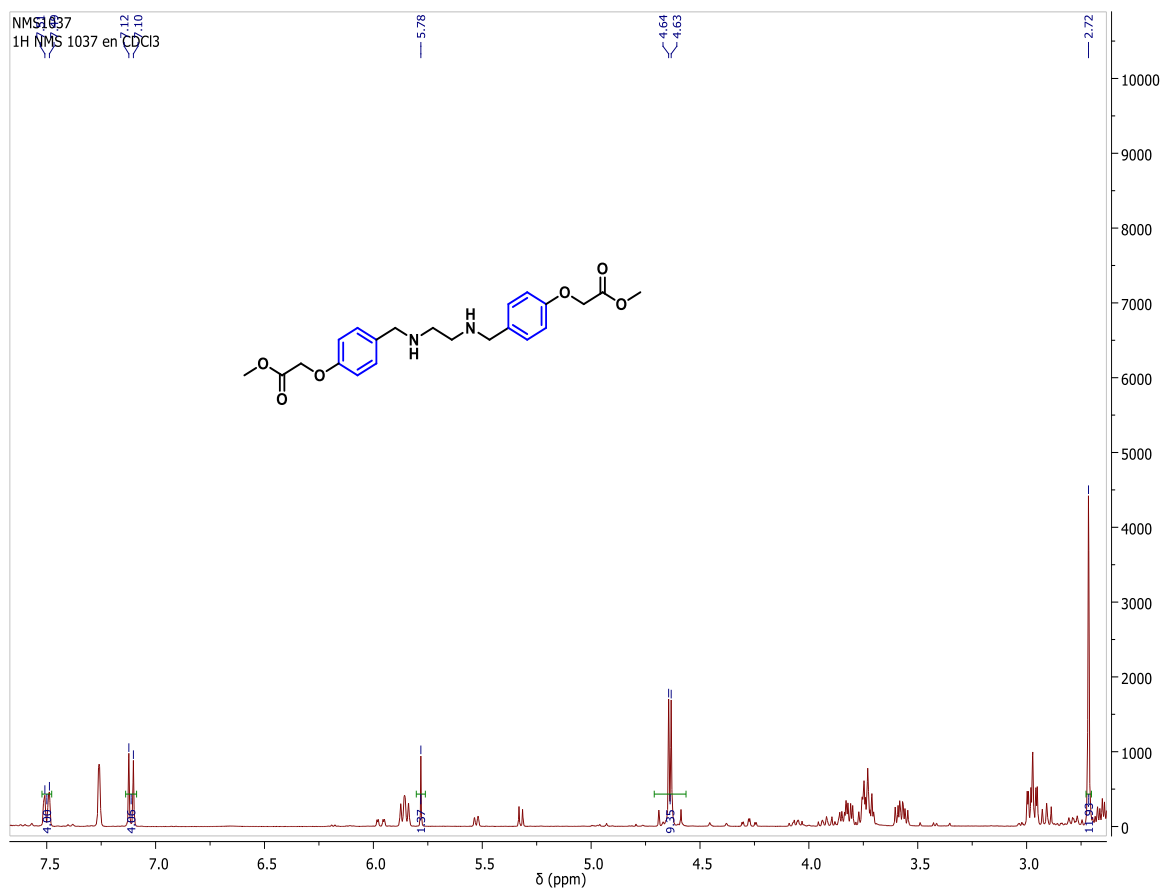
Espectro de IR (1c).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

Figura C2

Espectro de ^1H -RMN (1c).

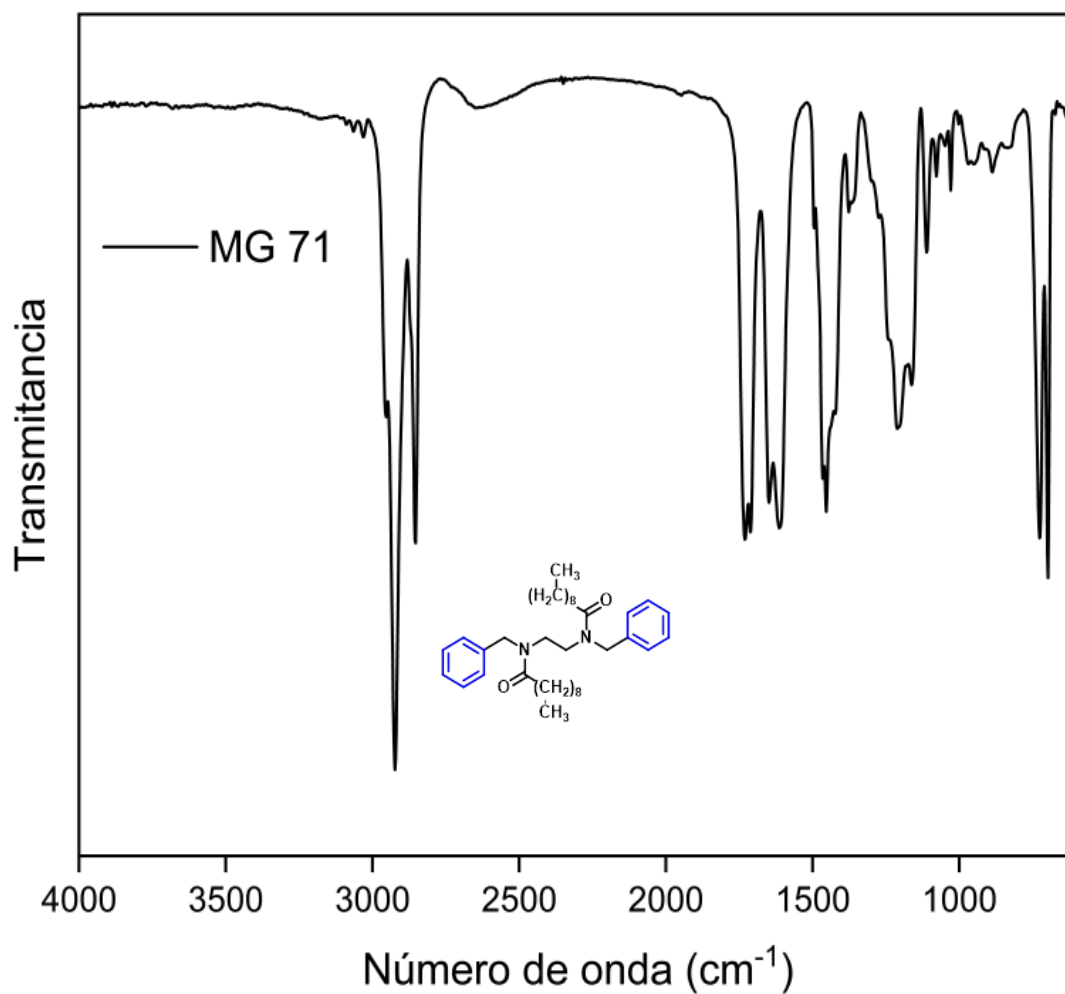


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Apéndice D. Espectro de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-bencildecanamida) (3a).

Figura D1

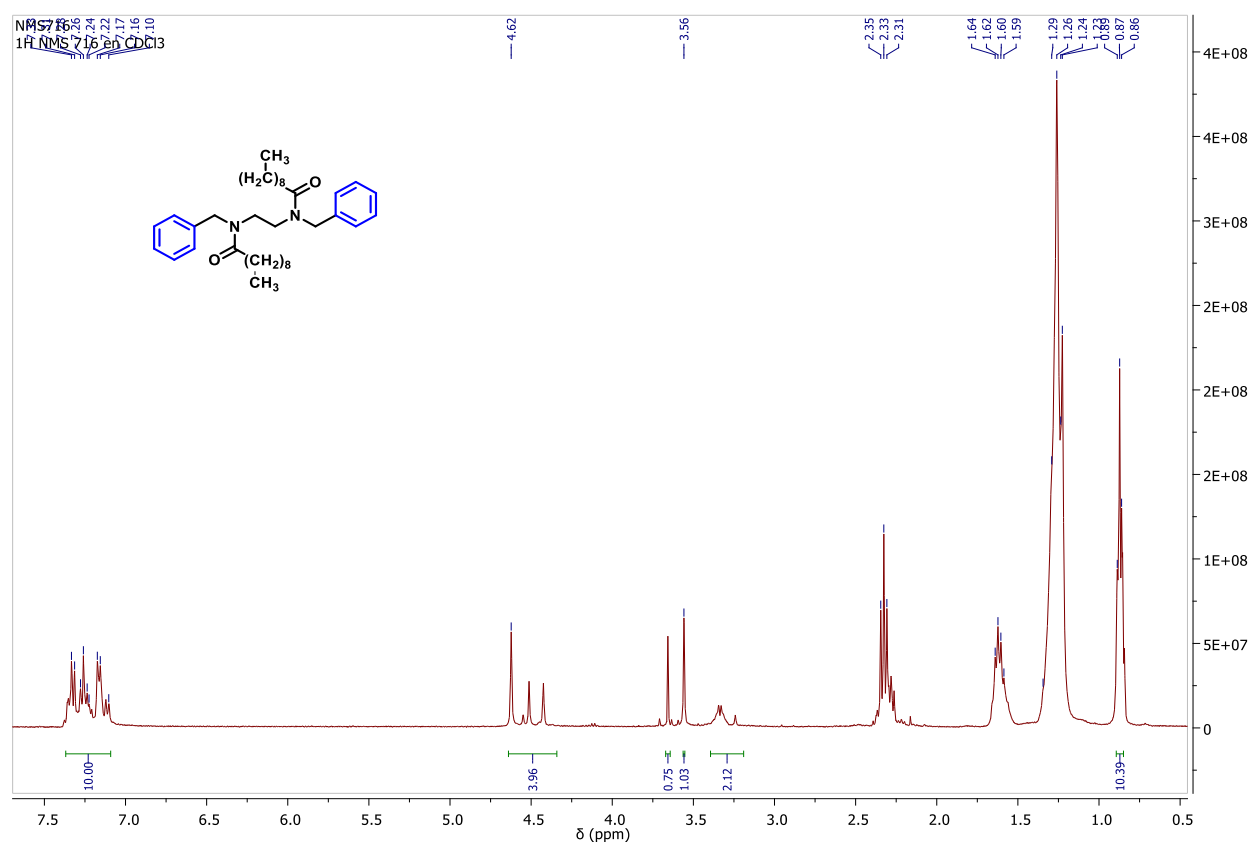
Espectro de IR (3a).



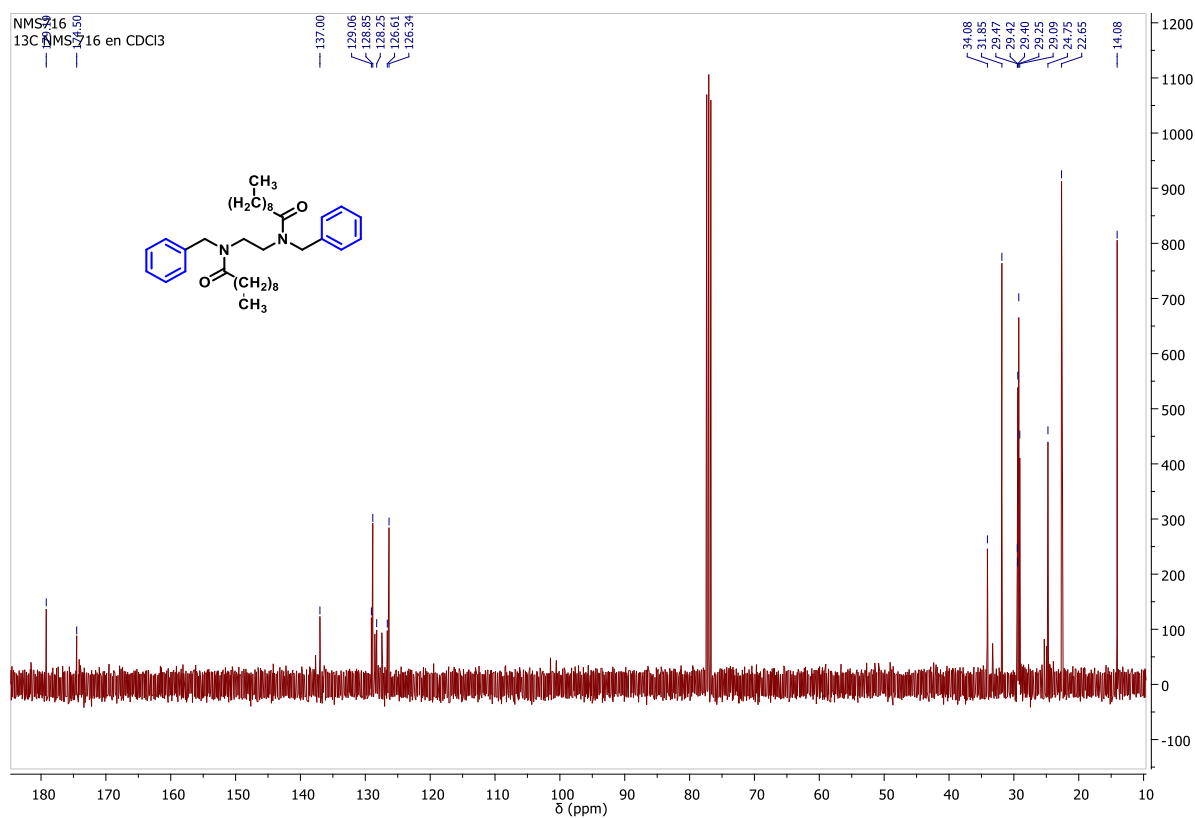
SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

Figura D2

Espectro de ^1H -RMN (3a).



Espectro de ^{13}C -RMN (3a).

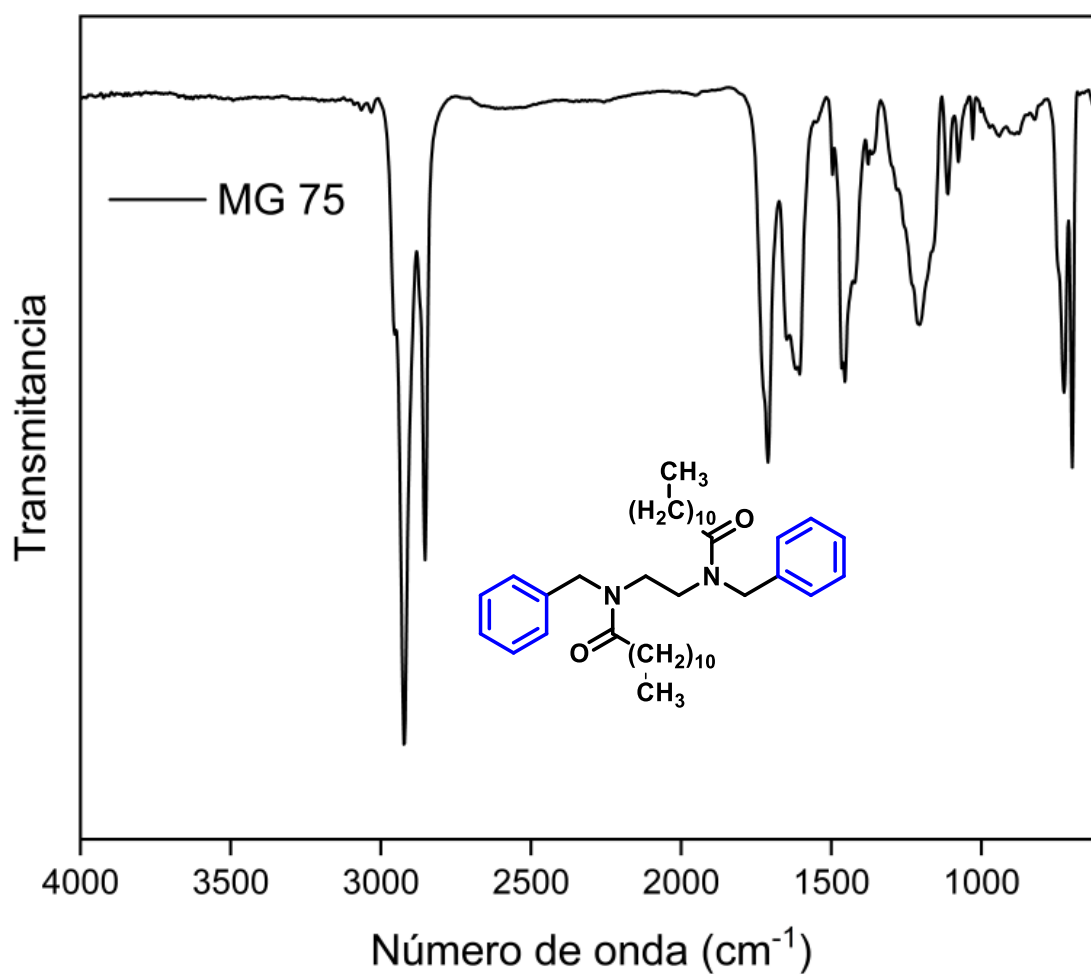


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Apéndice E. Espectro de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-bencildodecanamida) (3b).

Figura E1

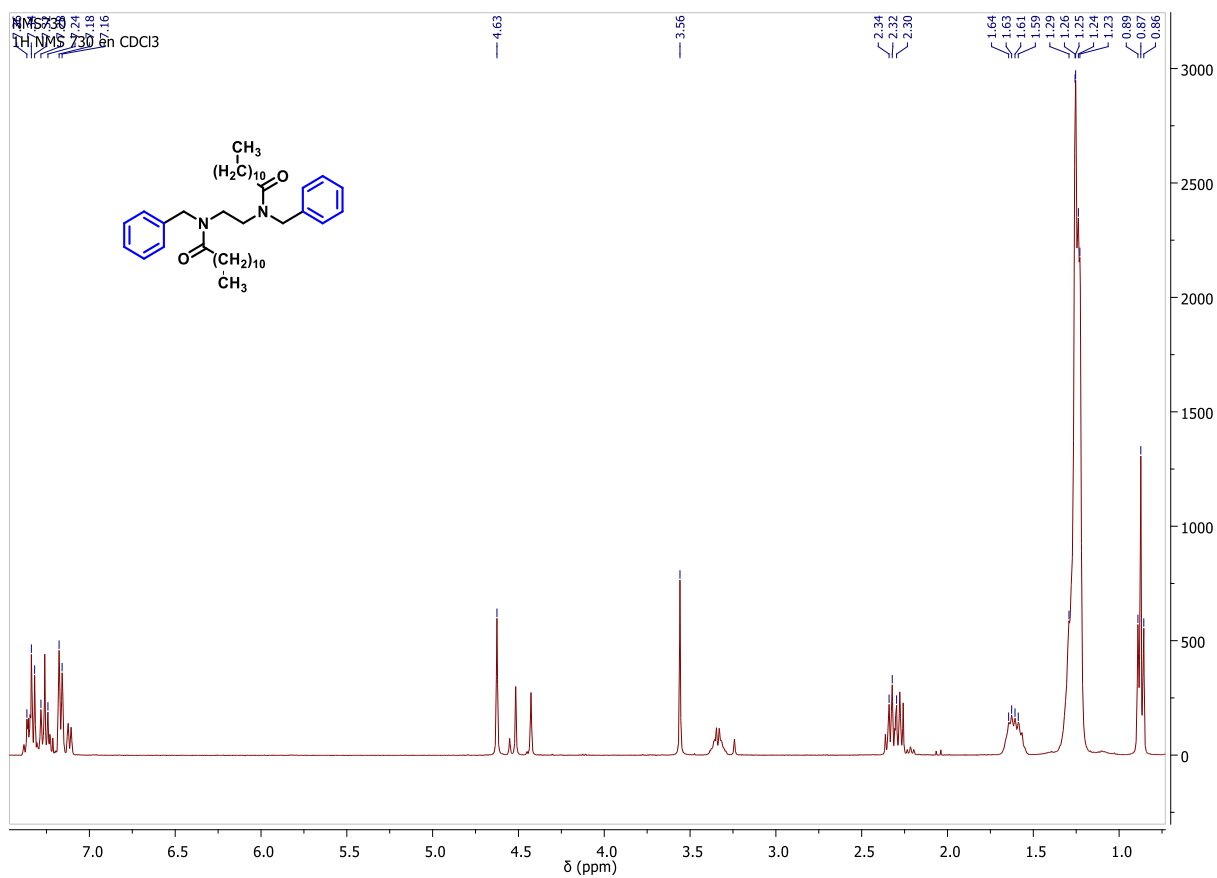
Espectro de IR (3b).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

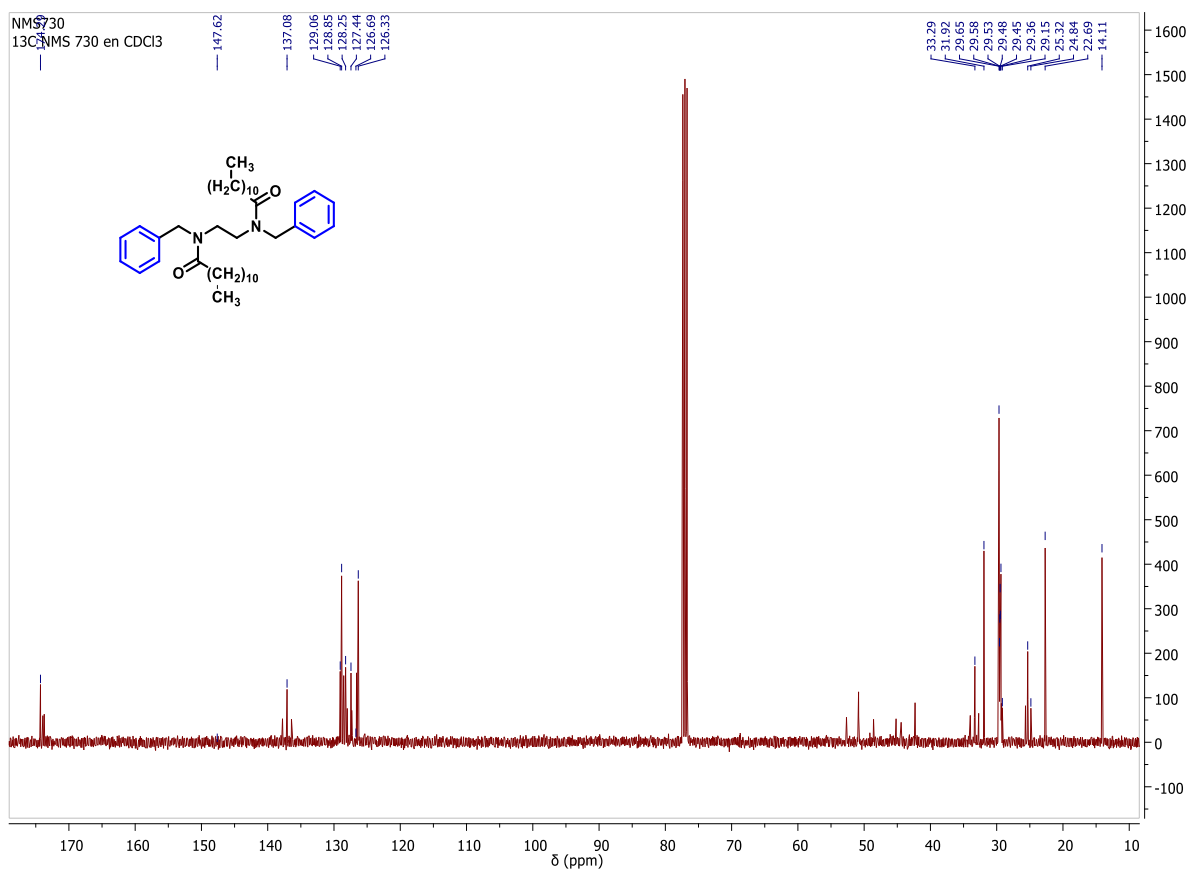
Figura E2

Espectro de ^1H -RMN (3b).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

Figura E3

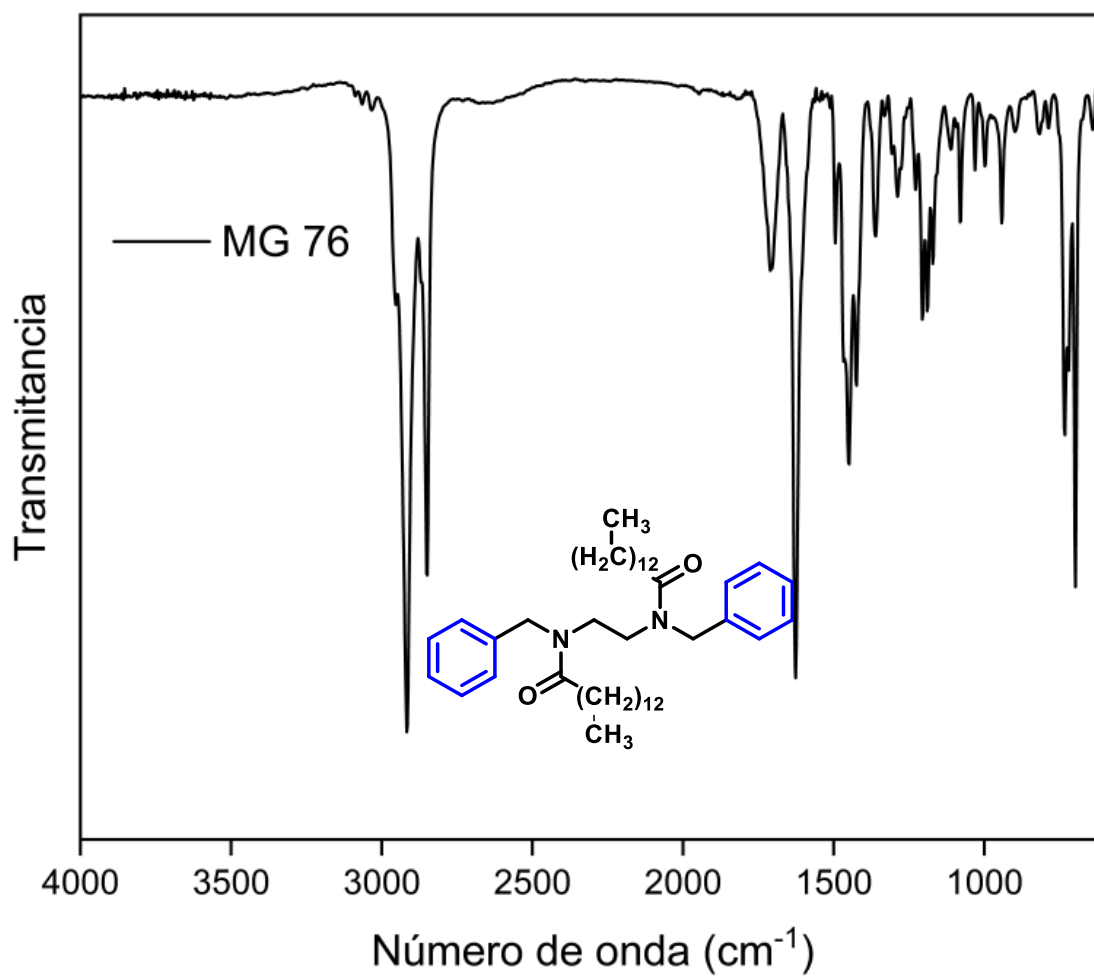
Espectro de ^{13}C -RMN (3b)

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Apéndice F. Espectro de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-benciltetradecanamida) (3c).

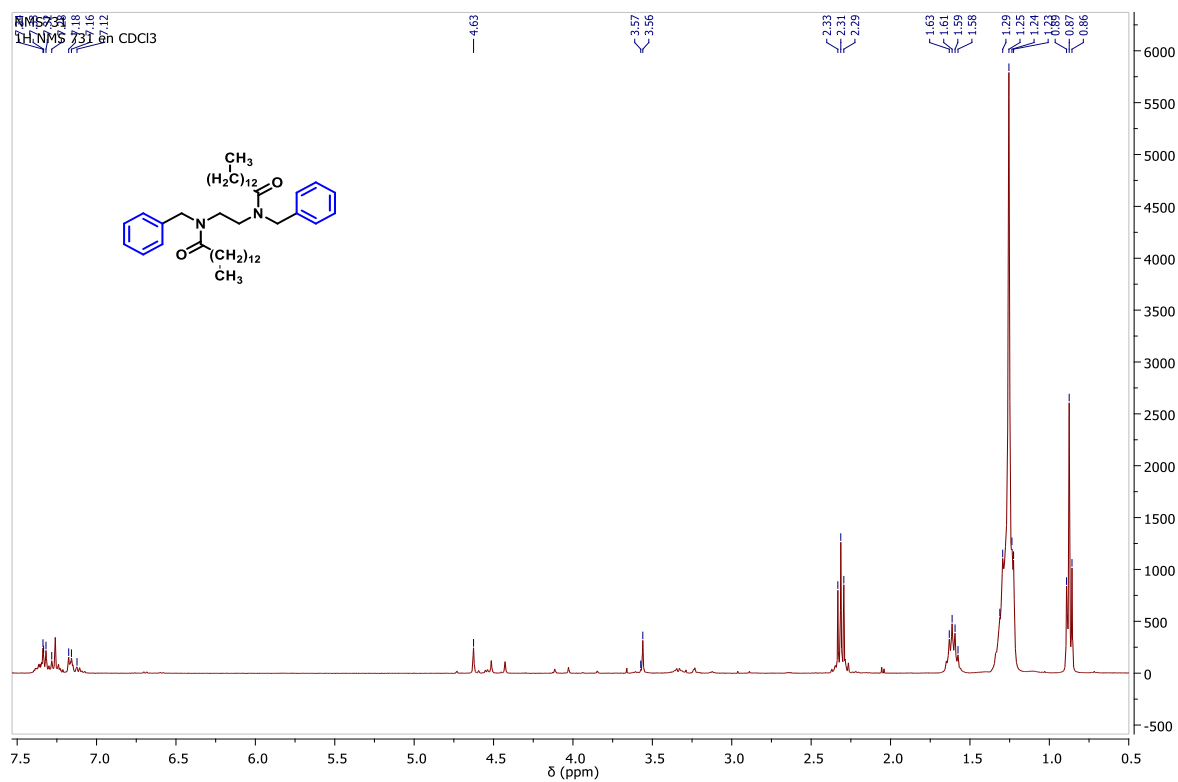
Figura F1

Espectro de IR (3c).

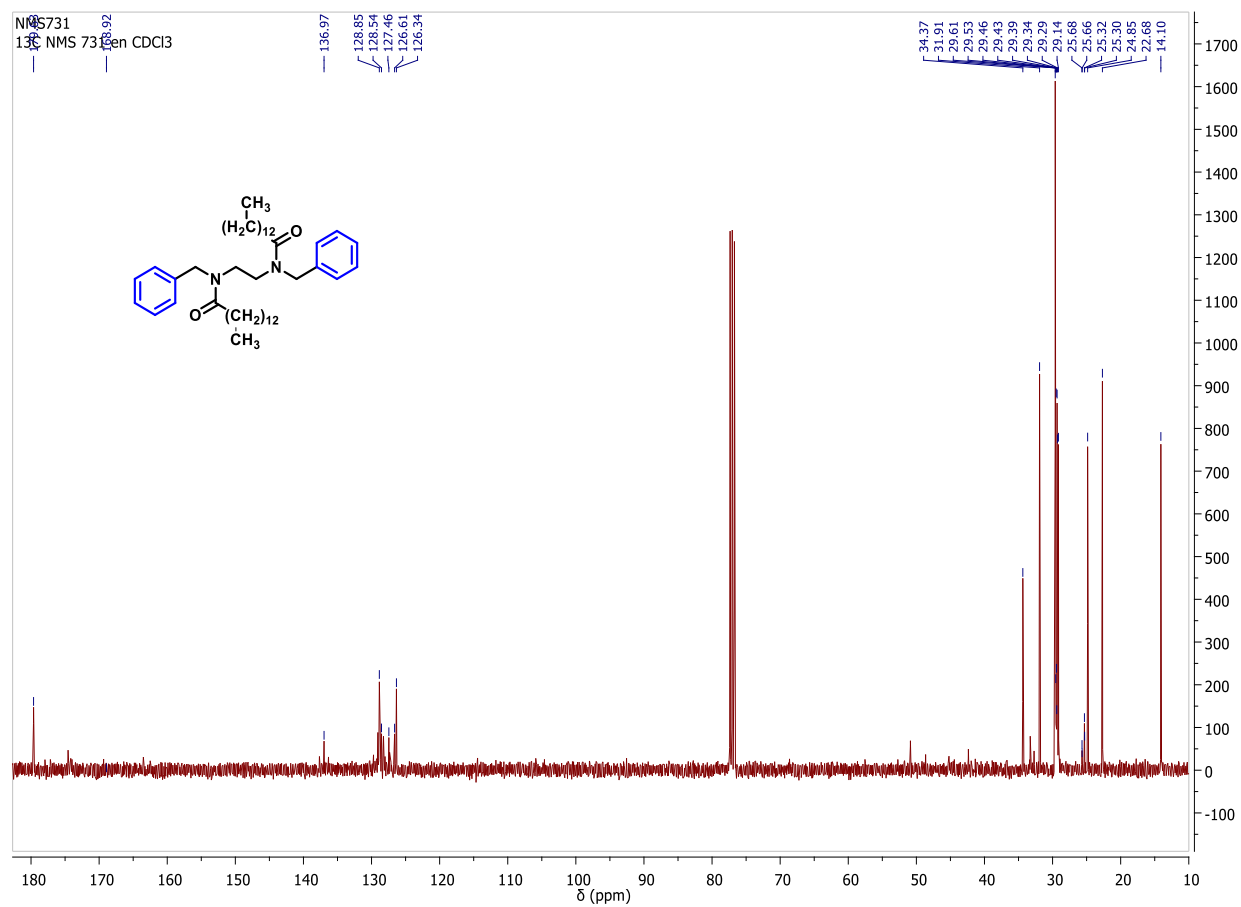


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura F2

Espectro de ^1H -RMN (3c).

Espectro de ^{13}C -RMN (3c).

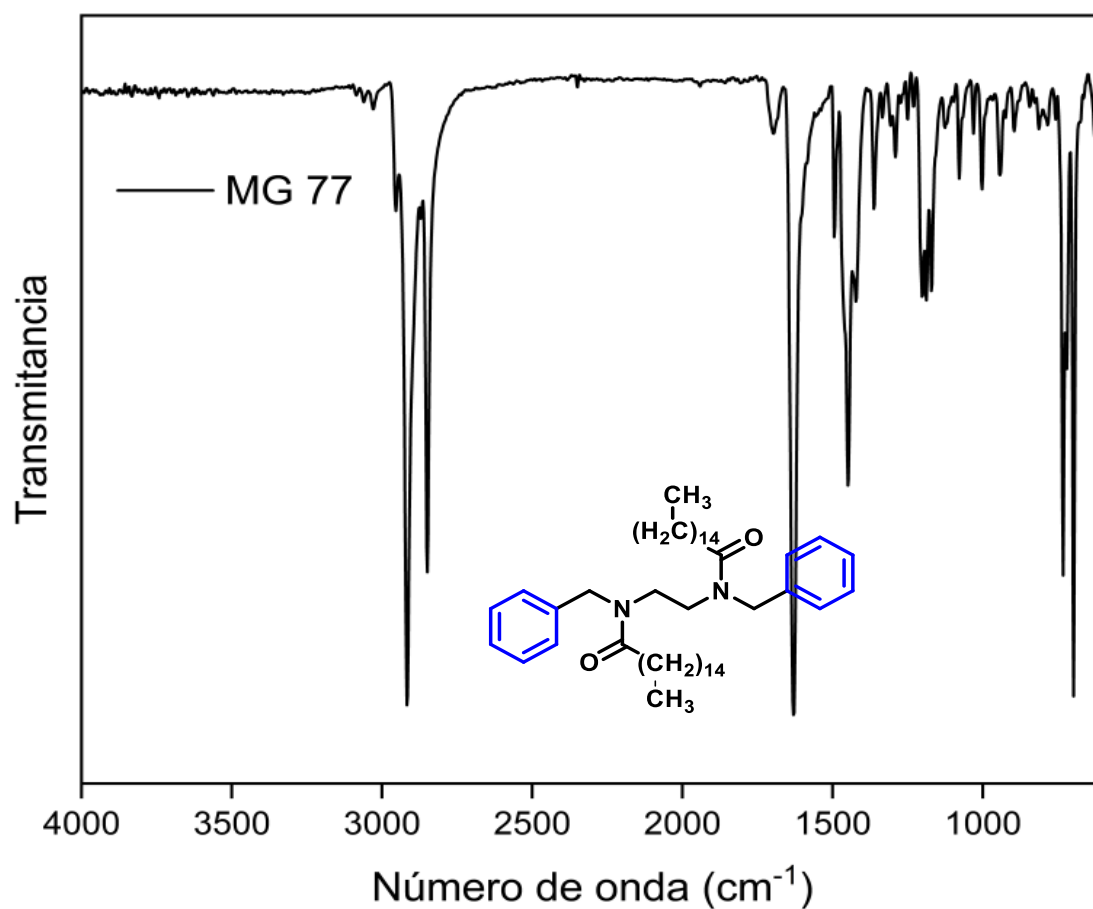


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Apéndice G. Espectro de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-bencilpalmitamida) (3d).

Figura G1

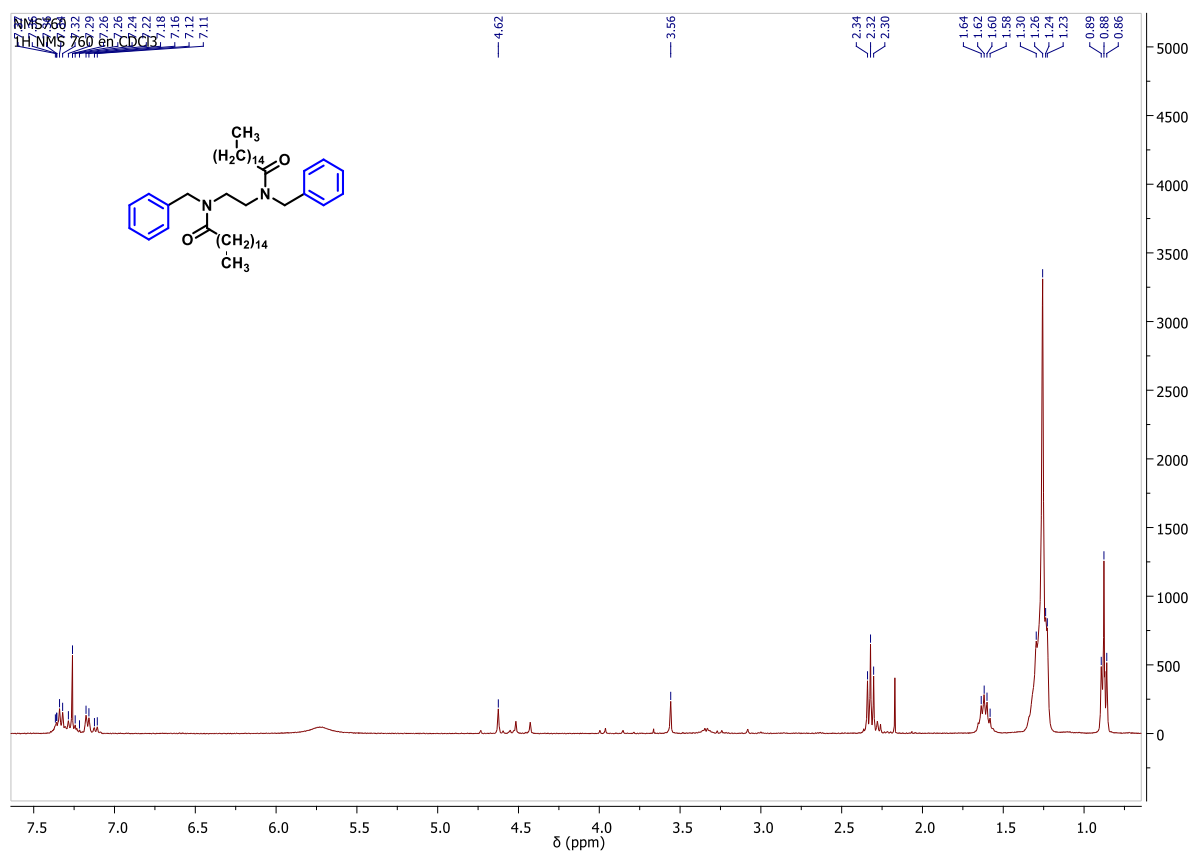
Espectro de IR (3d).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

Figura G2

Espectro de ^1H -RMN (3d).

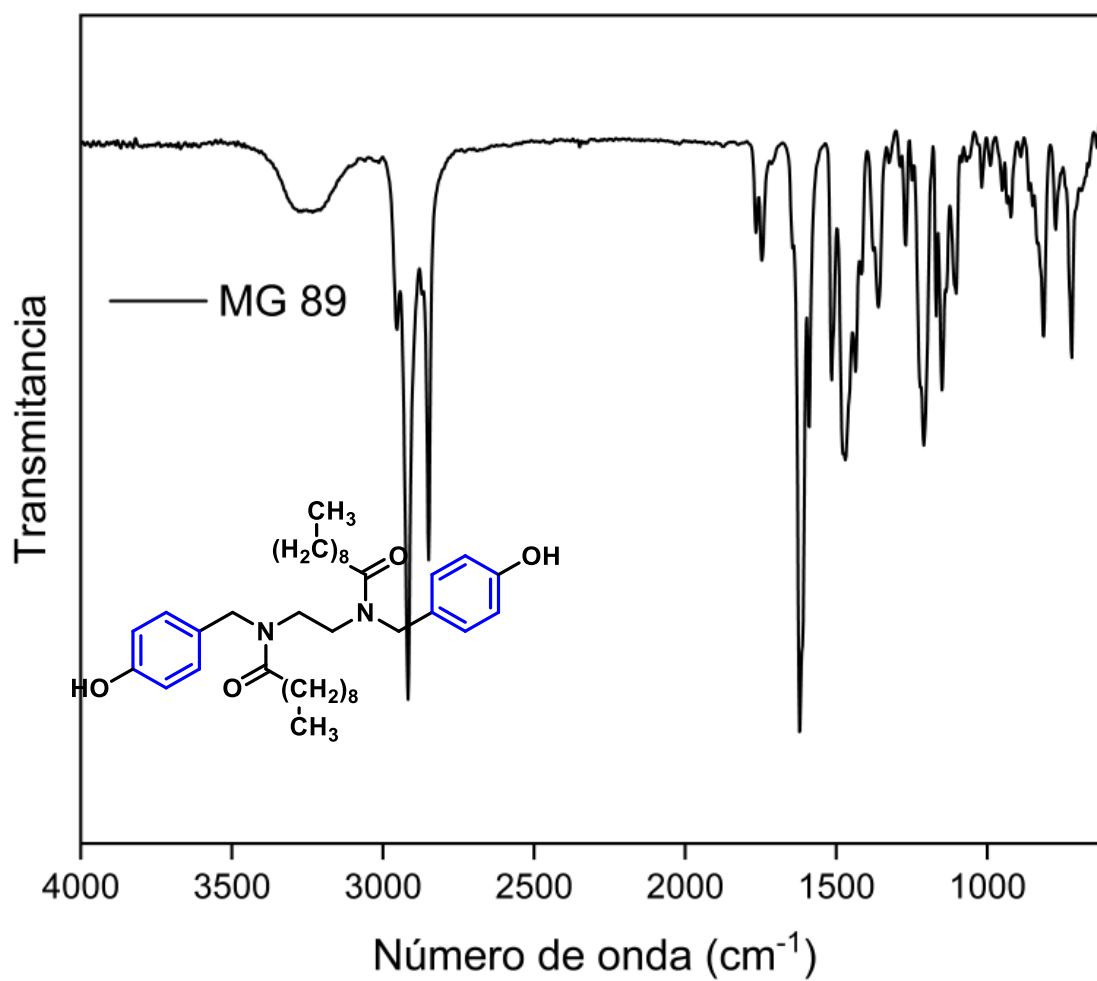


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Apéndice H. Espectro de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-(4-hidroxibencil)decanamida) (3e).

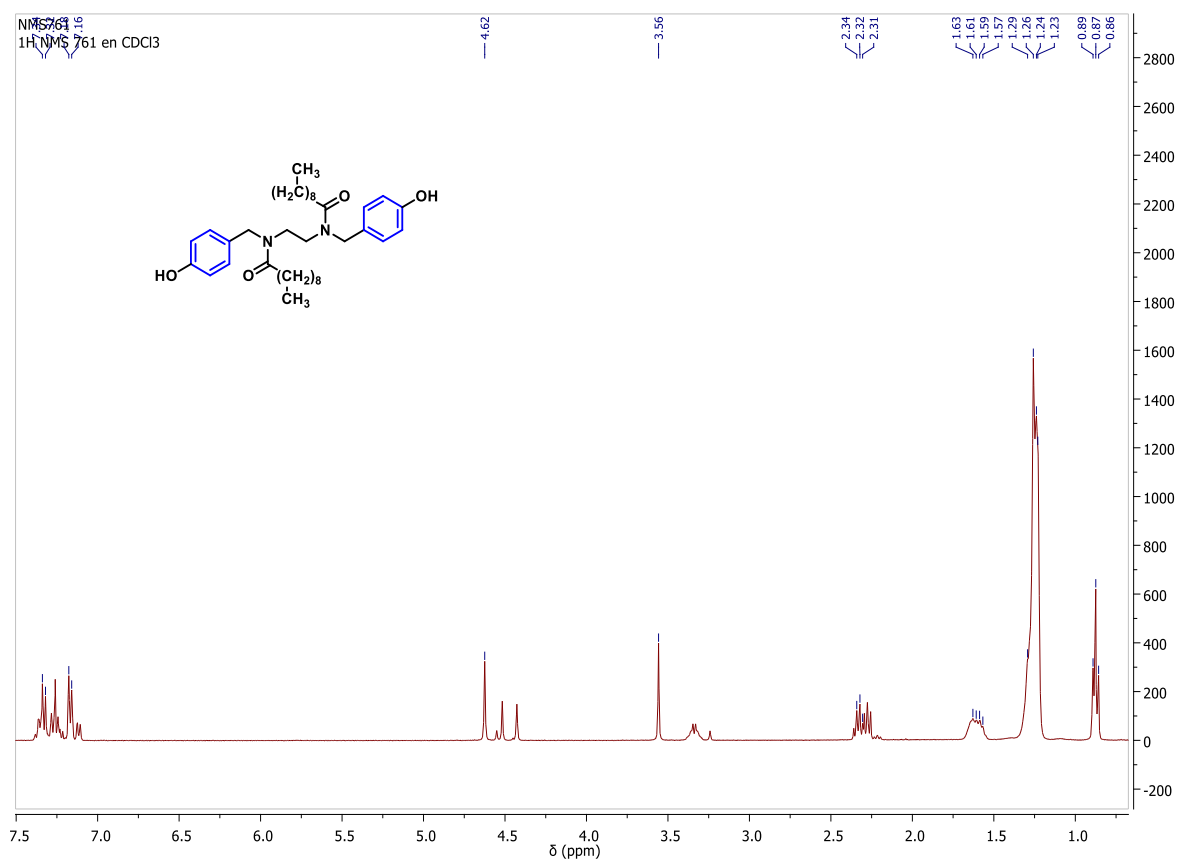
Figura G1

Espectro de IR (3e).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

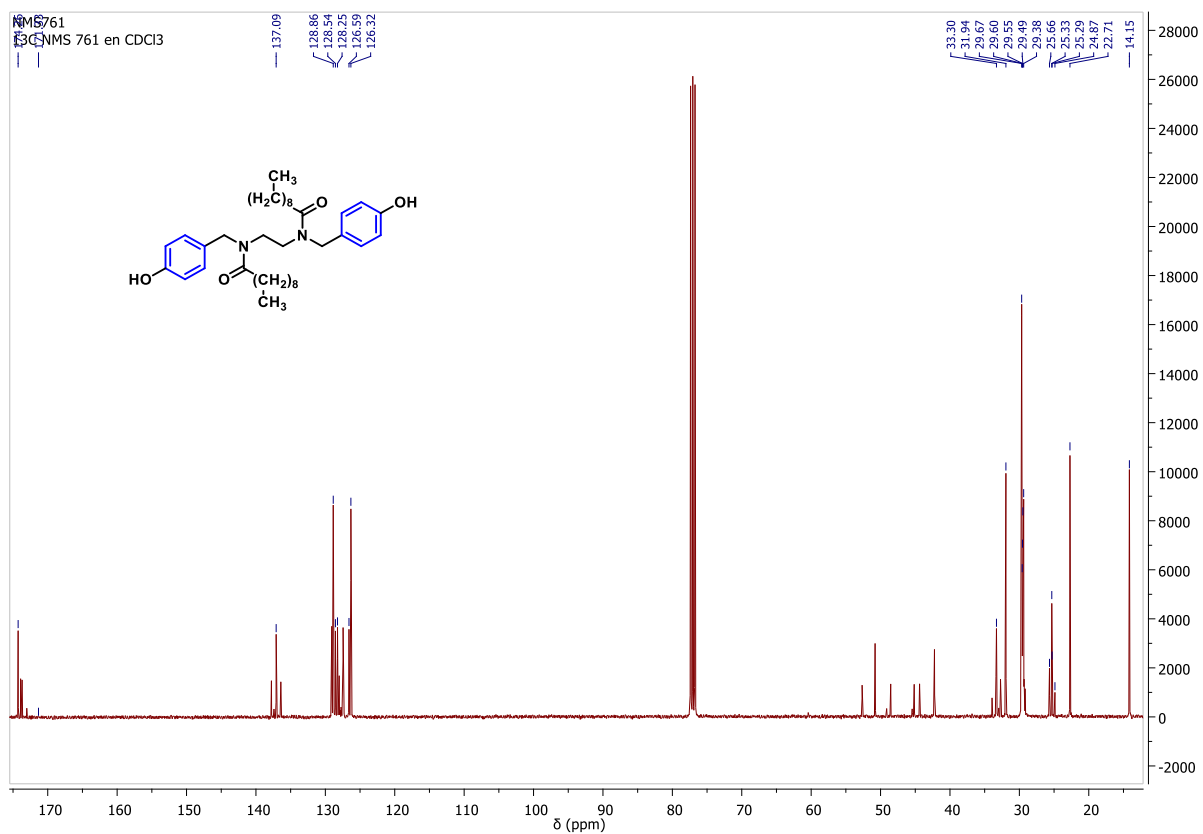
Figura G2

Espectro de ^1H -RMN (3e)

SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

Figura G3

Espectro de ^{13}C -RMN (3e).

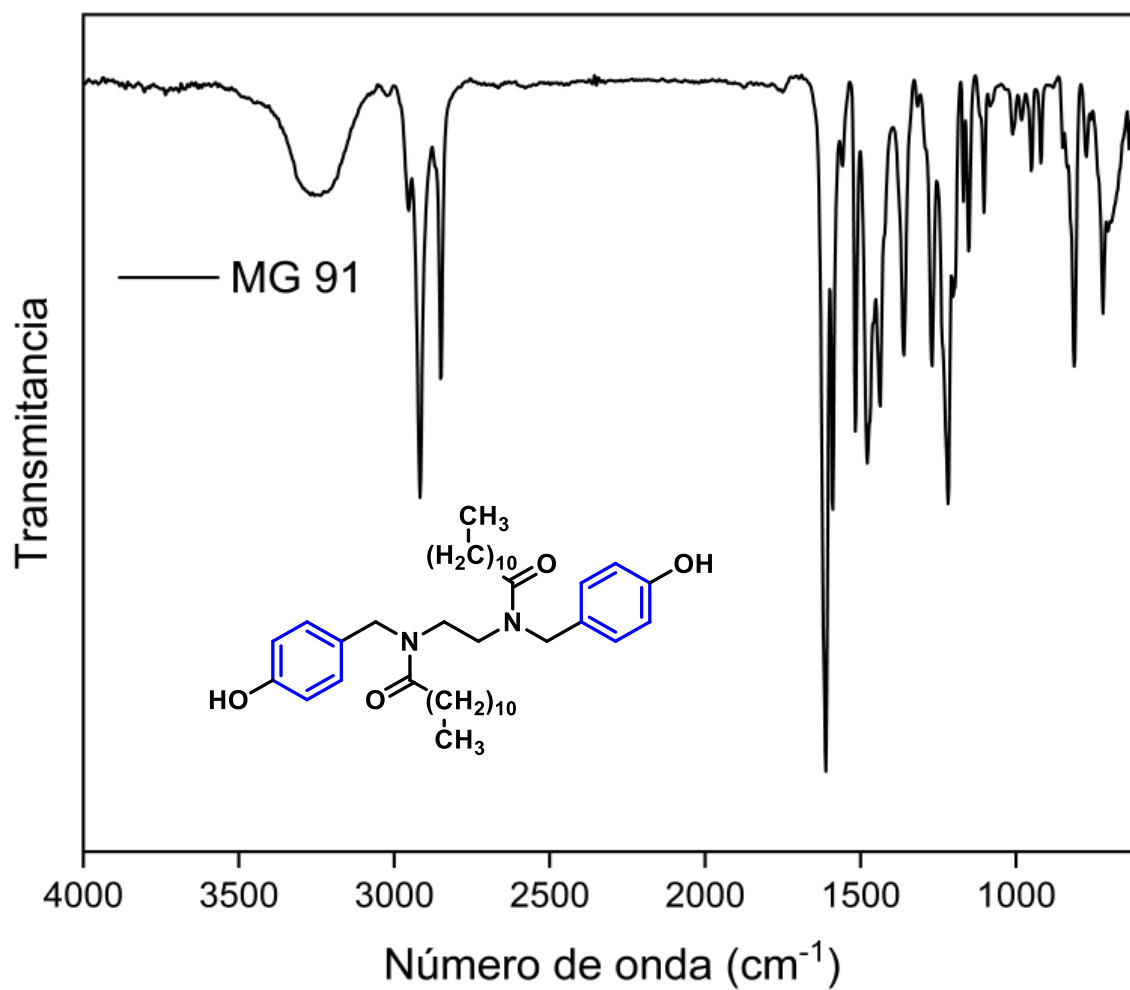


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Apéndice I. Espectro de IR, del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-(4-hidroxibencil)dodecanamida) (3f).

Figura I1

Espectro de IR (3f).

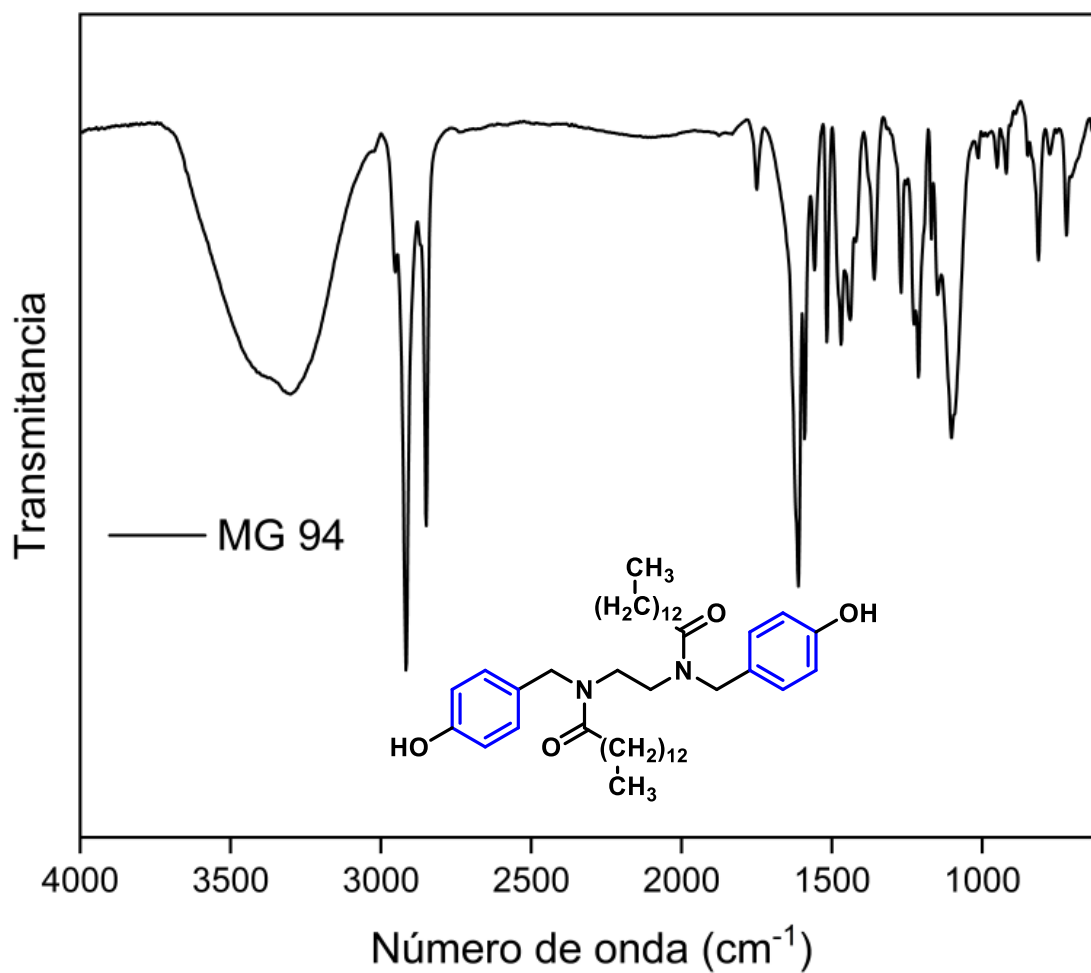


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO
MEJORADO

Apéndice J. Espectro de IR, del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-(4-hidroxibencil)tetradecanamida) (3g).

Figura J1

Espectro de IR (3g).

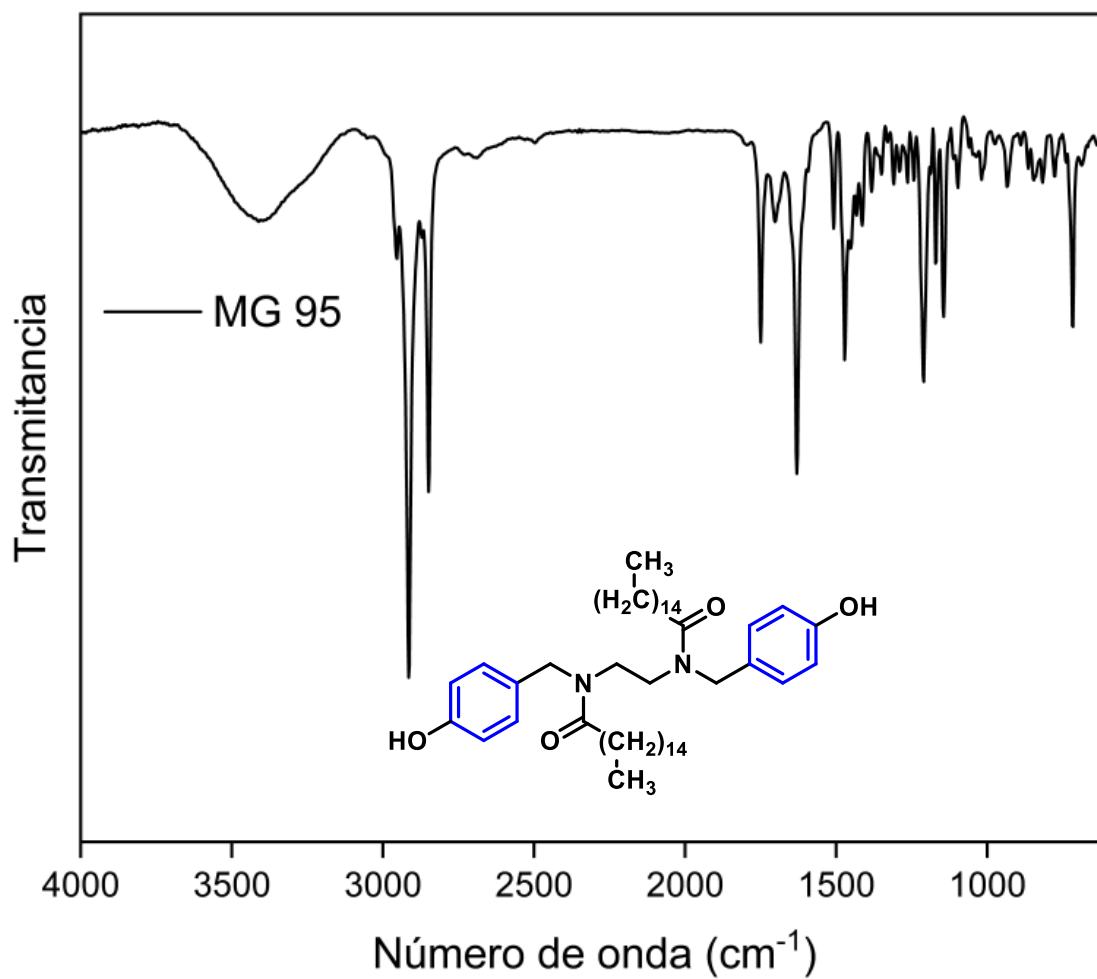


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Apéndice K. Espectro de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto N,N'-(etano-1,2-diil)bis(N-(4-hidroxibencil)palmitamida) (3h).

Figura K1

Espectro de IR (3h).



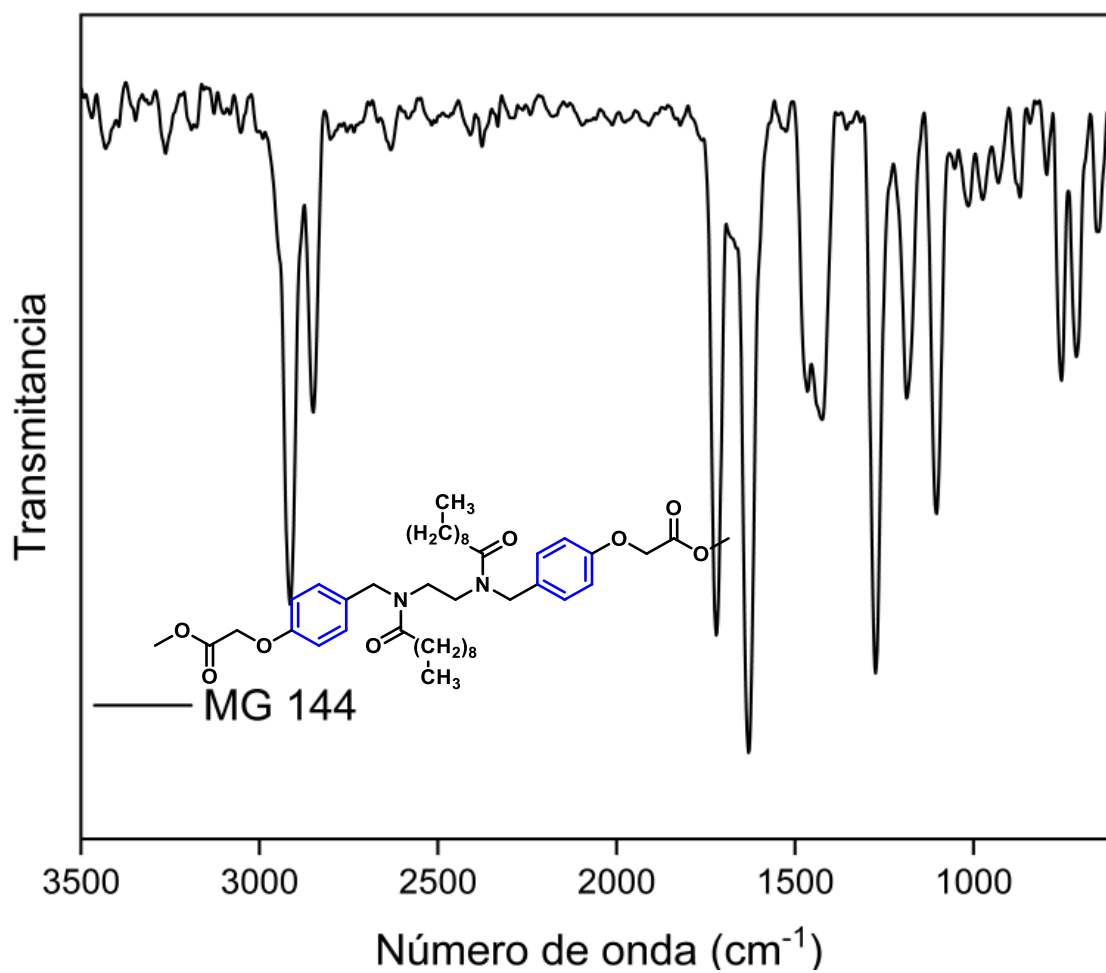
SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Apéndice L. Espectro de IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto Dimetil 2,2'-

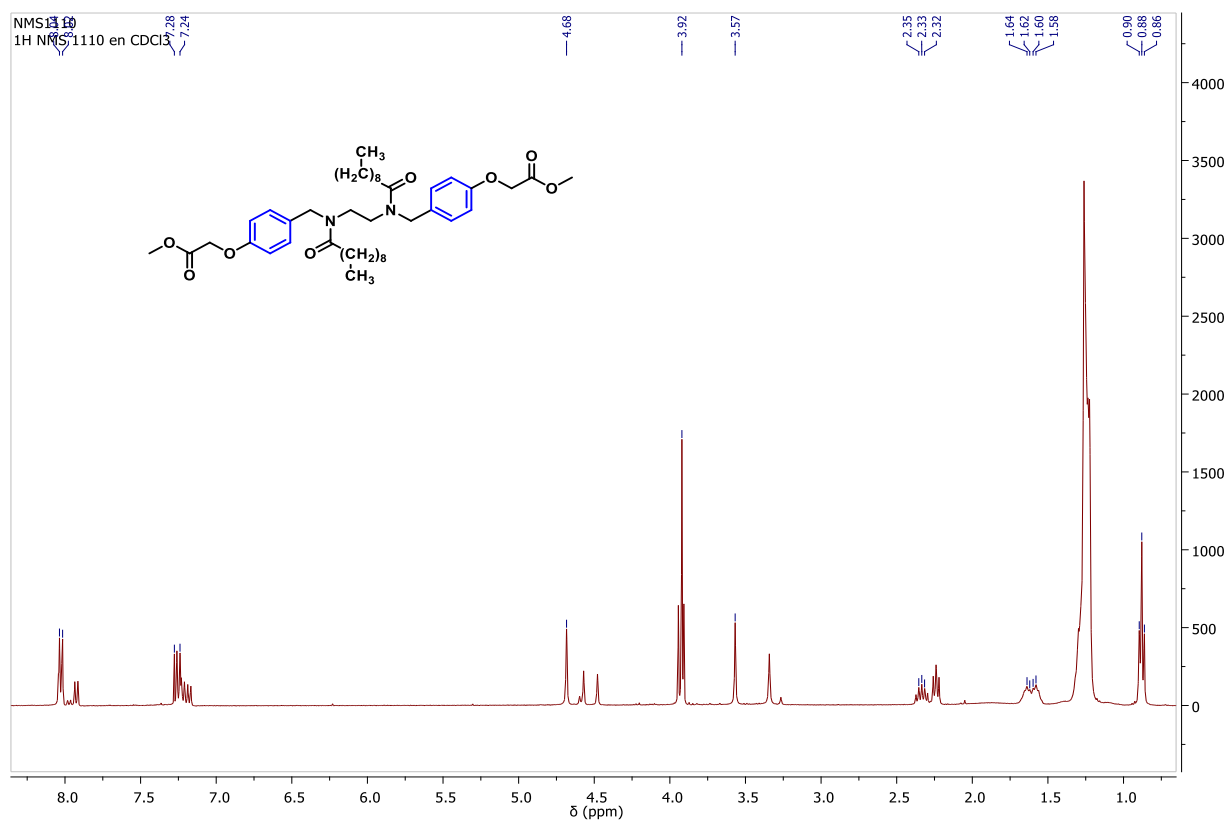
(((etano-1,2 diilbis(decanoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato (3i).

Figura L1

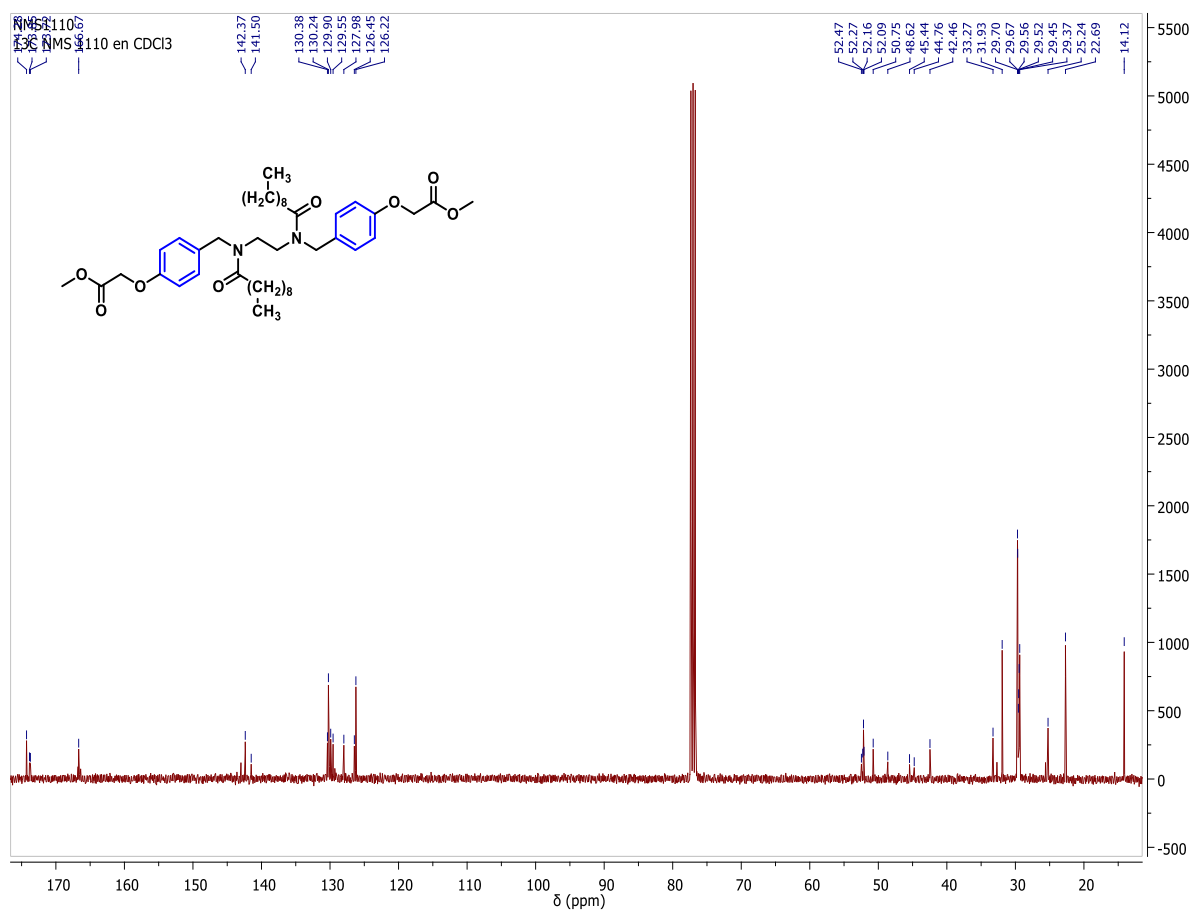
Espectro de IR (3i).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Figura L2*Espectro de ^1H -RMN (3i).*

Espectro de ^{13}C -RMN (3i).

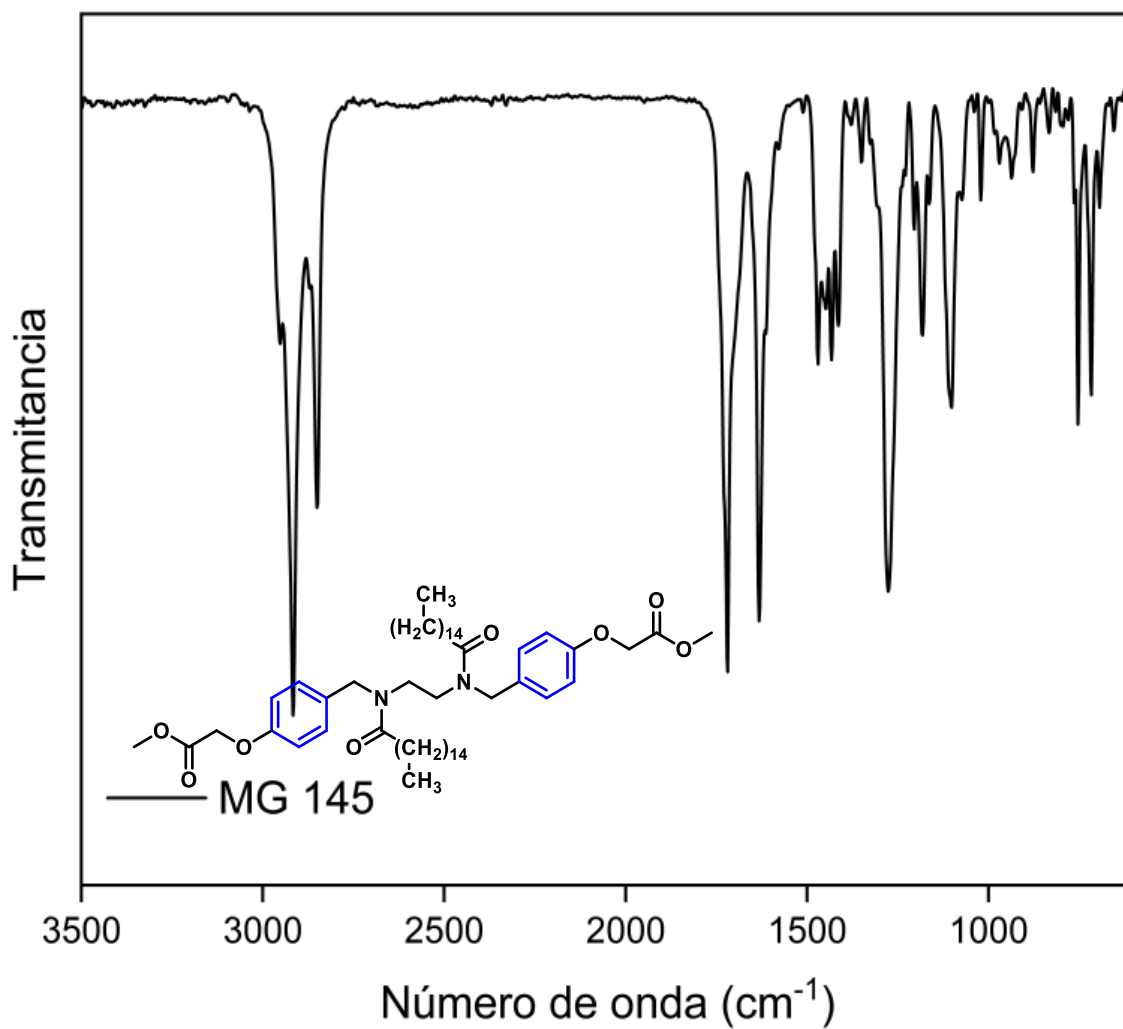


SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECOBRO MEJORADO

Apéndice M. Espectro de IR y ¹H-RMN del compuesto Dimetil2,2'-(((etano-1,2diilbis(palmitoilazanedil))bis(metileno))bis(4,1 fenileno))bis(oxi))diacetato (3j).

Figura M1

Espectro de IR (3j).



SURFACTANTES TIPO “GEMINI” CON POTENCIAL APLICACIÓN EN RECUBRO MEJORADO

Figura M2

Espectro de ^1H -RMN (3j).

