

# *Síntesis, caracterización estructural y determinación de parámetros superficiales de un tensoactivo derivado de amonio acetoalquilenilamida*

Brahile Planas Tomas<sup>1\*</sup>, Yahima Oliva Cuan<sup>1</sup>, Jorge Luis Tobella Sabater<sup>3</sup>, Juan Enrique Tacoronte Morales<sup>2</sup>, Olinka Tiomno Tiomnova<sup>2</sup>, Jorge Lázaro Leyva Simeón<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones del Petróleo CEINPET. UCTB-Ingeniería de Yacimiento. Grupo de Evaluación y Desarrollo de Tecnología. Washington No. 169 esquina Churruca. Cerro. CP 12000. Ciudad de la Habana. Cuba  
<sup>2</sup>Centro de Ingeniería e Investigaciones Químicas. CIQ. QUIMEFA-MINBAS. Vía Blanca y Palatino. Cerro. Ciudad de la Habana, Cuba. <sup>3</sup>Laboratorios MedSol. QUIMEFA-MINBAS. 250, Lisa. Ciudad de la Habana, Cuba.

*Synthesis, structural characterization and determination of superficial parameters of a surfactant derived of ammonium Acetoalkylolelylamide*

*Síntesi, caracterització estructural i determinació de paràmetres superficials d'un tensoactiu derivat d'amoni acetoalquilenilamida.*

*Recibido: 10 de marzo de 2011; revisado: 31 de agosto de 2011; aceptado: 3 de octubre de 2011*

## RESUMEN

Se sintetiza un surfactante anfotérico basado en amonio acetoalquilenilamida, vía homogénea, mediante la obtención de la amida por calentamiento de una mezcla de ácido oléico/etilendiamina y cuaternarización de la amina primaria, por sustitución nucleofílica acílica, con cloro acetato de sodio. La tensión interfacial y los parámetros superficiales se determinaron mediante el método del anillo, utilizando concentraciones entre 0.01-0.1 molL<sup>-1</sup>. La estructura química propuesta se confirmó vía FTIR, RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-. La conversión fue de 89 %, la formación de productos colaterales resultó disminuida por las condiciones experimentales del sistema. La tensión interfacial  $\sigma = 15.4 \text{ mNm}^{-1}$  para una concentración micelar crítica de 0.04 molL<sup>-1</sup>, concentración de tensoactivo adsorbido en la interfase en exceso  $\Gamma_{\text{max}} = 3.02 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ , área/molécula  $A_m = 55 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  y la energía libre estándar de micelización  $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = -8.024 \text{ KJmol}^{-1}$ .

**Palabras claves:** surfactante, síntesis, tensión interfacial.

## SUMMARY

An amphoteric surfactant has been synthesized based on ammonium acetoalkylolelylamide, via homogeneous phase, by means of obtaining of the amide, heating the mixture of oleic acid and ethylenediamine plus quaternization of the primary amine by nucleophilic acyl substitution, with sodium chloroacetate. The interface tension and the surface parameters were determined by means of the method of the ring, using concentrations among 0.01-0.1 molL<sup>-1</sup>. The proposed chemical structure was confirmed by FTIR, NMR <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C. The yield was 89% and the for-

mation of collateral products is diminished by the experimental conditions of the system. The interface tension  $\sigma = 15.4 \text{ mNm}^{-1}$  for a critique micellar concentration of 0.04 molL<sup>-1</sup>, adsorbed surfactant concentration on the interface in excess  $\Gamma_{\text{max}} = 3.02 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ , area/molecule  $A_m = 55 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  and the free standard energy of micellar formation  $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = -8.024 \text{ KJmol}^{-1}$ .

**Keywords:** surfactant, synthesis, interface tension

## RESUM

Es sintetiza un tensoactiu amfòter basat en amoni acetoalquilenilamida, via homogènia, mitjançant l'obtenció de l'amida per escalfament d'una barreja d'àcid oleic / etilendiamina i quaternarització de l'amina primària, per substitució nucleofílica acílica, amb clor-acetat de sodi. La tensió interfacial i els paràmetres superficials es van determinar mitjançant el mètode de l'anell, utilitzant concentracions entre 0,01-0,1 molL<sup>-1</sup>. L'estructura química proposada es va confirmar via FTIR, RMN <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C. La conversió va ser del 89%, la formació de productes col·laterals es va veure disminuïda per les condicions experimentals del sistema. La tensió interfacial  $\sigma = 15,4 \text{ mNm}^{-1}$  per a una concentració micel·lar crítica de 0,04 MolL<sup>-1</sup>, concentració de tensoactiu adsorbit en la interfase en excés  $\Gamma_{\text{max}} = 3,02 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ , àrea/mol·lecula  $A_m = 55 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  i l'energia lliure estàndard de micel·lització  $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = 8.024 \text{ kJmol}^{-1}$ .

**Paraules clau:** tensoactiu, síntesi, tensió interfacial .

\*Autor para la correspondencia: brahile@ceinpet.cupet.cu; brahile@yahoo.com

## INTRODUCCIÓN

En la industria petrolera los surfactantes tienen innumerables aplicaciones, en los procesos de recuperación mejorada (RMP),<sup>1</sup> procedimientos de facturación, control de fluidos y estimulación ácida. La gran variedad de estas aplicaciones son atribuidas a las propiedades tanto físicas como químicas de estos materiales. En los procesos de estimulación ácida, en depósitos carbonatados y silíceos, el uso de agentes divergentes viscoelásticos (ADV) se ha incrementado en la última década. Dependiendo de la naturaleza química de los surfactantes y de sus propiedades, tales como, excelente solubilidad en agua, insensibles a la presencia de sales y la temperatura, biodegradabilidad y sinergismo con una amplia variedad de productos y otros surfactantes,<sup>2,3</sup> se utilizan como: dispersantes,<sup>4</sup> blanqueadores,<sup>5</sup> emulsificadores,<sup>6</sup> solubilizantes de compuestos orgánicos e inorgánicos,<sup>7</sup> entre otras aplicaciones.<sup>8,9</sup>

Los tratamientos con ácidos incrementan la permeabilidad del depósito, mejorando el flujo de hidrocarburos en el yacimiento al incrementar la producción desde la formación. La acidificación causa la disolución de material indeseable existente en la formación producida durante la perforación y/o por causas naturales, abriendo nuevos canales alrededor del reservorio. Se ha comprobado que la inyección de ácido en cualquier tipo de yacimiento es ineficiente debido a su rápida reacción, o consumo, y esto conlleva una penetración ineficiente dentro de la formación lo que limita la efectividad del tratamiento,<sup>10</sup> además las formaciones subterráneas presentan permeabilidad variable y cuando el ácido es inyectado éste penetra rápidamente en las secciones de mayor permeabilidad. Como resultado, los intervalos de mayor permeabilidad o zonas no dañadas reciben la mayor parte del fluido de estimulación mientras las zonas dañadas o de baja permeabilidad apenas reciben tratamiento.<sup>11</sup>

Los fluidos viscoelásticos son agentes químicos capaces de incrementar la viscosidad o inducir la formación de un gel tanto en fluidos acuosos como oleosos.<sup>12</sup> Los ADV o surfactantes viscoelásticos, llamados también agentes desviadores de flujo, pueden ser de diferentes tipos: (I) Surfactantes Catiónicos, (II) Surfactantes Anfóteros, (III), Surfactantes Aniónicos, (IV) Surfactantes No iónicos, éstos garantizan realizar los tratamientos de estimulación ácida en las zonas de interés dentro de la formación geológica eficientemente, bloqueando, mediante el incremento de su viscosidad, las zonas de mayor permeabilidad o zonas no dañadas.<sup>13</sup>

En el presente trabajo se reporta la obtención de ADV del tipo sal de amonio acetoalquilenilamida, el cual se emplea en la Industria del Petróleo como agente bloqueador de flujo, específicamente en tratamientos de estimulación ácida. En la actualidad existen tantos procesos de síntesis de surfactantes como variables son su naturaleza, estructuras y usos de los mismos. Todo ello depende de la estructura y funcionalidad de los grupos activos de la molécula; estos procesos son mayoritariamente complejos, costosos y toman largos periodos de tiempo, entre 8, 10, 12 y hasta 24 horas de realización.<sup>2,14-17</sup> En este trabajo nosotros ofrecemos un método simple, económico y eco-sostenible para la obtención de un surfactante anfotérico partiendo de ácido oleico y etilendiamina así como su caracterización espectral FTIR y RMN.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En el proceso de obtención se emplean, ácido oléico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , MM = 282.49  $\text{g mol}^{-1}$ ) y ácido monocloroacético ( $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ , MM = 94.50  $\text{g mol}^{-1}$ ) procedentes de BDH Chemicals Ltd Poole England. La etilendiamina ( $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ , MM = 60.10  $\text{g mol}^{-1}$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , MM = 32.00  $\text{g mol}^{-1}$ ), éter dietílico ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , MM = 74.12  $\text{g mol}^{-1}$ ), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , MM = 40.00  $\text{g mol}^{-1}$ ); suministrados por MERCK.

El control del proceso de reacción se realiza mediante cromatografía de capa fina (CCF), empleándose cromatoplasmas de sílica gel 60F<sub>254</sub> MERCK de 5cm de ancho por 10 cm de largo y 0.25 mm de espesor, como fase móvil se utiliza una mezcla de butanol/agua/metanol 1:0.5:2 (v/v). El revelado se realiza sobre vapores de  $\text{I}_2/\text{SiO}_2$ .

Las temperaturas de fusión se determinaron en un equipo Electrothermal modelo IA6304 y no fueron corregidas. Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrofotómetro JASCO Canvas FT/IR 460-plus (técnica ATR), en un rango espectral 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  y las muestras se prepararon en pastillas de bromuro de potasio KBr (300 mg). Los espectros RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  se registraron en un equipo BRUKER AC-250F a 27°C,  $\delta$  ppm; frecuencia de resonancia de 250.13 MHz y 62.90 MHz, utilizando como disolvente  $\text{CDCl}_3$  y el tetrametilsilano como referencia interna.

La tensión interfacial de las soluciones del tensoactivo se determinaron por el método del anillo con un equipo KRUSS Digital Tensiometer K10ST en un rango de concentración desde 0.01 hasta 0.1 mol/L a 27 °C. La concentración micelar crítica (cmc) se determinó de la correlación entre la tensión interfacial frente a la concentración de las muestras.

### Preparación de cloroacetato de sodio

A una disolución acuosa de ácido monocloroacético al 80% en peso (0.18 moles), se adiciona lentamente otra disolución de hidróxido de sodio al 25% en peso (0.18 moles), sin exceder los 35 °C. La mezcla obtenida (relación molar 1:1 ( $\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{NaOH}$ )), se agita durante 1h en un rango de pH entre 5.5 y 7.0.

### Síntesis de alquilenilaminamida:

En un matraz de fondo redondo (250ml), se añaden 22.25 g (0.37 moles) de etilendiamina y se calienta a reflujo. Luego se adiciona ácido oléico (12 g, 0.039 moles). La mezcla de reacción se agita durante 90 min, posteriormente se rotoevapora ( $T = 75^\circ\text{C}$ ) a vacío con mezcla 1:2 (v/v) cloroformo/metanol, el sólido formado de alquilenilaminamida ( $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{ON}_2$ ) se lava con éter (Figura 1).

La pureza del producto, se confirmó por CCF, utilizándose como disolvente butanol/agua/metanol y vapores de Yodo como agente visualizador;  $R_f = 0.76$ .

En el espectro IR, 3383  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N-H}$ ) amina, 3008  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C-H}$ ) cis-trans, 2921  $\text{cm}^{-1}/2854 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ), 2375  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), 1642  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ) amida, 1561  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{N-H}$ ) amina y 1260  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C-N}$ ) amida. RMN;  $\delta_{\text{H}}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS); 0.92 (t, 3H, J 6.6 Hz,  $\text{CH}_3$ ); 5.22 (m, 2H, J 14.2 Hz y 6.3 Hz -CH=CH-); 1.97 (t, 2H, J 7.26 Hz,  $\text{CH}_2$ -CON); 4.83 (m, H, CONH); 4.54 (m, 2H,  $\text{H}_2\text{CNH}_2$ ); 3.45 (t, 2H, J 6.53 Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ); 2.87 (t, 2H, J 14. Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ).  $\delta_{\text{C}}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); 173.8 (C, CONH); 129.9 y 129.8 (C, C=C); 42.6 (C,  $\text{H}_2\text{CNH}_2$ ) y 13.9 (C,  $\text{CH}_3$ ).

### Síntesis de sal de amonio acetoalquilenilaminamida:

Una disolución de cloroacetato de sodio previamente preparada (20 g, 0.17 mol) se agrega a la disolución de alquilenilaminamida ( $C_{20}H_{40}ON_2$ , 55.0 g, 0.17 mol) en metanol y se deja reaccionar ( $T = 60^\circ C$ ) con agitación durante 2 h. La mezcla de reacción se enfría, se filtra a vacío y al filtrado resultante se le añaden 50 mL éter y cloroformo, 1:2 (v/v), se rotoevapora a vacío ( $T = 80^\circ C$ ). El sólido obtenido se lava con éter/acetato de etilo 1:3 (v/v) y se seca en flujo de aire durante 24 h (Figura 1).

FTIR;  $2958\text{ cm}^{-1}$  CH ( $\nu_{C-H}$ );  $2922\text{ cm}^{-1}/2853\text{ cm}^{-1}$  CH<sub>2</sub>  $\nu_{as}$  (CH)/ $\nu_s$  (CH);  $1407\text{ cm}^{-1}$   $\delta_s$  CH<sub>3</sub>;  $1638\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ) amida;  $1561\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{N-H}$ ) amida;  $1500\text{ cm}^{-1}/1425\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{as}$  (COO<sup>-</sup>)/ $\nu_s$  (COO<sup>-</sup>). RMN;  $\delta_H$  (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS), 0.92 (t, 3H, J 6.3 Hz, CH<sub>3</sub>); 5.25 y 5.20 (m, 2H, J 14.0 Hz y 6.8 Hz HC=CH); 9.15 (m, 1H, -CONH); 3.84 (s, 2H, J 13.1 Hz, CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>) 3.77 (m, 2H, J 9.0 Hz, -CONHCH<sub>2</sub>); 2.98 (m, 2H, J 6.5 Hz, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>H<sub>2</sub>).  $\delta_C$  (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>); 173.8 (C, CONH); 129.8 y 129.9 (C, C=C); 44.2 (C, H<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub>); 169.2 (C, H<sub>2</sub>CCOO<sup>-</sup>) y 13.9 (C, CH<sub>3</sub>).

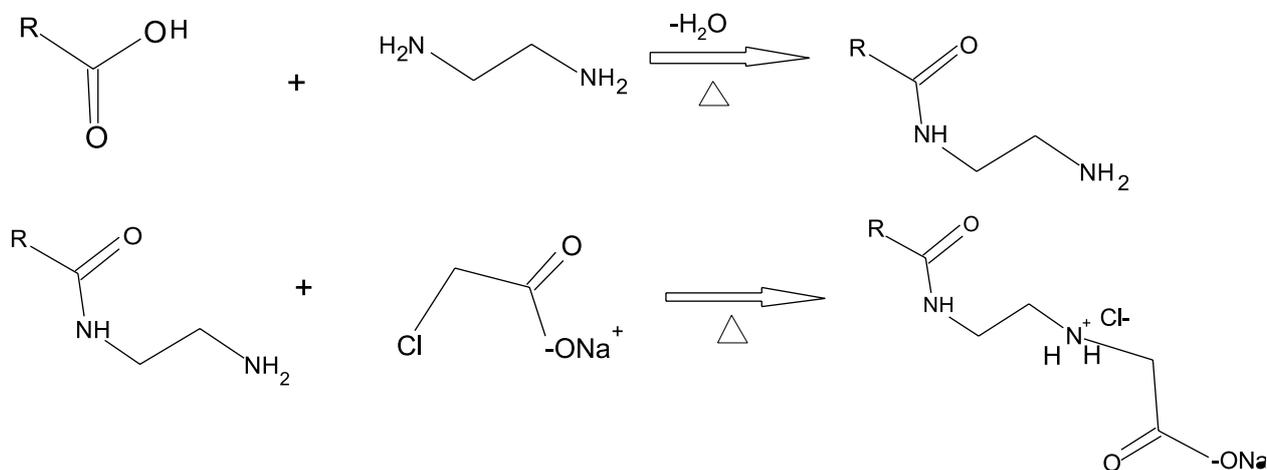


Fig. 1. Esquema general de síntesis, R ( $C_{17}H_{34}$ )

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Síntesis

La obtención de la sal de amonio acetoalquilenilaminamida se realizó a través de una reacción de sustitución nucleofílica acílica, en la cual la utilización de metanol como disolvente facilita el incremento del porcentaje de conversión debido a que la polaridad del disolvente facilita el estado de transición de la carga en las reacciones de  $S_N2$ . El orden de adición, la temperatura y el tiempo de reacción y la relación molar de los reactivos garantizaron la mono-sustitución de la etilendiamina. Sin embargo, con el producto obtenido pudieran coexistir diamidas, sales de aminas y estero amidas. Estas últimas se minimizan por el empleo de largos tiempos de reacción.<sup>18</sup> Las diamidas están limitadas por la relación molar de los reaccionantes. El progreso de las reacciones para la obtención del surfactante se controló mediante cromatografía de capa fina, observándose para el producto obtenido un cromatograma con una mancha de mayor Rf que la del ácido oleico de partida Rf (0.32), lo que indica que la conversión del ácido al producto final tuvo

lugar sin la formación de productos colaterales. Se obtuvo un rendimiento de 9.93 g para un 89 % y temperatura de fusión entre  $412-415^\circ C$ . El resultado de la temperatura de fusión confirma lo reportado por Bilyk et al. (1992).<sup>19</sup>

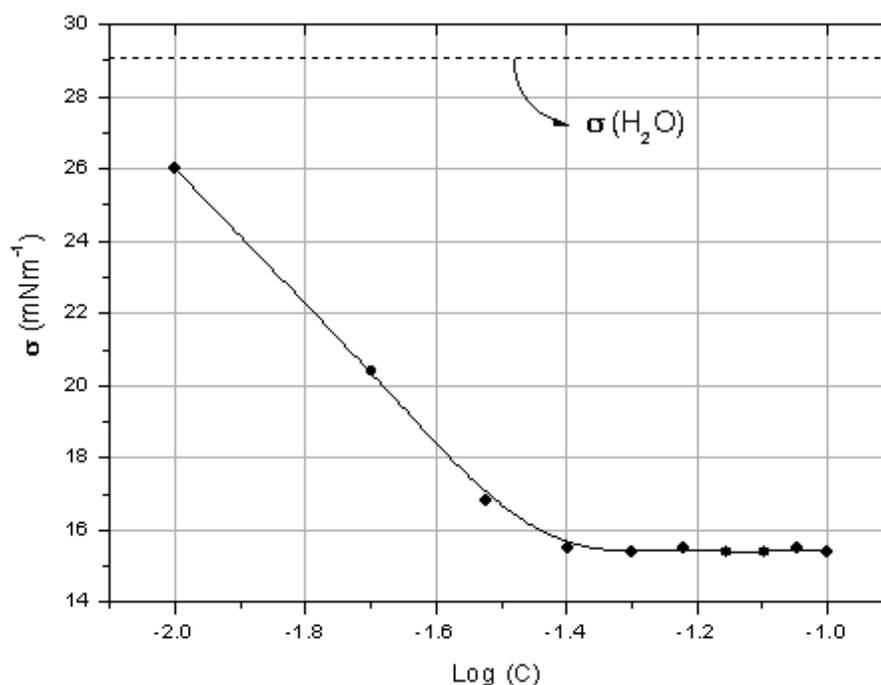
El estudio FTIR reveló la existencias de señales que corroboran la presencia de los grupos funcionales de interés, ( $CH_3$ , C=C, O=C-N, N-H, H<sub>2</sub>C-N, H<sub>2</sub>C-COO<sup>-</sup>) así como la no presencia de las señales de aminas secundarias o terciarias, diamidas o sales de amina secundarias o terciarias. Por otra parte, el análisis de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C corrobora la información obtenida mediante la espectrometría infrarroja; la presencia de señales de protones olefínicos que aparecen como multipletes en 5.20 y 5.25 ppm y con constantes de acoplamiento  $J = 14.0$  y  $6.8\text{ Hz}$  muestra que el método de síntesis no provoca isomerización, ni modificación conformacional trans-cis, además muestra la presencia de protones de amida y amina primaria; mediante RMN-<sup>13</sup>C, la existencia de una señal en 173.8 ppm perteneciente al carbonilo de amida, otra en 169.2 ppm perteneciente al

carbonilo de ácido, ambos carbonos cuaternarios y por una variación en la magnitud de los corrimientos químicos de los átomos de carbonos vecinales, se corroboró la presencia de los principales grupos funcionales. Se observó la intensificación del efecto  $\alpha$ , que provoca un desblindaje de los carbonos enlazados directamente a los grupos amida y ácido y un incremento del blindaje en carbonos vecinos al disminuir el efecto  $\beta$ . Este blindaje, se basa en una interacción adicional  $\gamma$ -gauche de la amida con el carbono  $\beta$ . Deben destacarse las señales en 129.9 ppm y 129.8 ppm perteneciente a los carbonos olefínicos y la existencia de una señal en 13.9 ppm atribuida al CH<sub>3</sub> terminal.

El producto obtenido muestra la actividad superficial semejante a la referida para surfactantes de polisacáridos,<sup>20</sup> derivados anfífilos naturales o sintéticos<sup>21</sup> y surfactantes poliméricos derivados de alginato.<sup>22</sup> La Grafica 1, muestra la disminución de la tensión interfacial con diferentes concentraciones de surfactante. El valor más bajo de la tensión interfacial del surfactante fue  $15.4\text{ mNm}^{-1}$  para una concentración micelar crítica de  $0.04\text{ molL}^{-1}$ .

**Tabla 1.** Parámetros termodinámicos a 25 °C para el surfactante obtenido y otros surfactantes de similar estructura.

Tensoactivos	$10^6 \Gamma_{max}$ (molm <sup>-2</sup> )	$10^{20} A_m$ (m <sup>2</sup> )	$\Pi_{cmc}$ (mNm <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{mic}^0$ (KJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{ads}^0$ (KJmol <sup>-1</sup> )
C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> CONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	3.02	55	13.7	-8.024	-5.676
*C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> CHN <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	3.10	53	-	-22.3	-
*C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> CHN <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	4.15	40	-	-17.6	-
*C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> CHN <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	4.13	40	-	-10.3	-



**Gráfica 1.** Isoterma de tensión interfacial a 27 °C del surfactante obtenido,  $\sigma(H_2O)$  29.1 mNm<sup>-1</sup>; solvente (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>); C(molL<sup>-1</sup>).

Utilizando la CMC y la tensión interfacial se determina la concentración de tensoactivo adsorbido en la interface en exceso respecto de la que existe en el líquido ( $\Gamma_{max}$ ), el área por molécula ( $A_m$ ), la presión superficial ( $\Pi_{cmc}$ ), la energía libre estándar de micelización ( $\Delta G_{mic}^0$ ) según la ecuación de adsorción de Gibbs,<sup>23</sup> y la energía libre de adsorción en la interface ( $\Delta G_{ads}$ ).

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{2.303nRT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \log C} \right)$$

$$A_m = (N_a * \Gamma_{max})^{-1}$$

$$\Pi_{cmc} = \sigma_o - \sigma_{cmc}$$

$$\Delta G_{mic}^0 = nRT * \ln(Q * C_{cmc})$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{mic}^0 - \Pi_{cmc}$$

Donde R es la constante de los gases,  $N_a$  es el número de Avogadro y Q parámetro estequiométrico para una sal, donde n = 1 y Q = 1.<sup>23, 24, 25</sup> Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Obsérvese que la adsorción máxima del surfactante coincide con otros tipos de surfactantes reportados (\*).<sup>25, 26</sup> Los valores de las energía libre de micelización y energía libre de

adsorción nos indica que los procesos ocurren de manera espontánea, favoreciéndose la formación micelar por encima de la adsorción en la superficie, lo cual es lo requerido para los compuestos desviadores de fluido.

## CONCLUSIONES

Los resultados experimentales muestran que la síntesis de la sal de amino alquilenilamida (surfactante anfótero), a través de reacciones de alquilación del tipo sustitución nucleofílica acílica permite alcanzar un rendimiento 89% en condiciones experimentales y metodológicas sencillas. El surfactante obtenido presenta características estructurales y propiedades similares a los utilizados como agentes divergentes en los tratamientos de estimulación ácida en la industria petrolera mundial. Los datos espectroscópicos de IR, RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C, permitieron caracterizar el surfactante, demostrando la efectividad de los métodos de síntesis y la formación de las entidades moleculares propuestas. Se determinaron los parámetros superficiales y se calcularon sus energías libre de micelización y de adsorción sobre la superficie, corroborando con ello sus propiedades tensoactivas.

---

## BIBLIOGRAFÍA

1. Salager J.L (2005) Recuperación Mejorada de Petróleo, FIRP S357C, Edit. Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES, Mérida 5101 VENEZUELA.
2. Shehata HA, Abd El-wahab AA, Hafis AA, Aiad I and Hegazy MA (2008) Syntheses and Characterization of Some Cationic Surfactants, *J Surfact Deterg* 11:139-144.
3. Qi L, Fang Y, Wang Z, Ma N, Jiang L, Wang Y (2008) Synthesis and Physicochemical Investigation of Long Alkylchain Betaine Zwitterionic Surfactant, *J Surfact Deterg* 11: 55-59.
4. Kolomeits BS, Palei GP, Devidov VO, Kobesheva NI, Kalinina TI, Arsirii OI, Smirnova EN, Zhukova VA (1992) Method of preparing foaming and/or dispersing agent for synthetic detergents. USSR Pat 1 712 354.
5. Gosselink EP, Miraclea GS, Willey D, Burns ME, Koti KLS, Mark R, Taylor LF (1995) Multiple-substituted bleach activators. US Pat 5 460 707.
6. Sanders LH (1984) Emulsifier system. US Pat 4 464 288.
7. Jia G, Bi C, Wang Q, Qiu J, Zhou W and Zhou Z (2006) Determination of Etofenprox in environmental samples by HPLC after anionic surfactant micelle-mediated extraction (coacervation extraction), *Anal Bioanal Chem* 384: 1423-1427.
8. Yamamura M, Inokoshi J (1991) Softening agents for imparting improved softness and resiliency to laundered cotton and synthetic fabrics. Japan Pat 04 333 668.
9. Lambert PM, Joseph GM, Marcel GA, Enrique PBE, Eugene WH, Pauline BG (1990) (Hydroxyethyl) imidazoline derivatives as antistatic agents in laundry detergents. Eur Pat 351 769.
10. Cawiezel K.E. and Devine C.S, Acidizing stimulation method using viscoelastic gelling agent, US Patent 2005/0137095, Jun 23th, 2005.
11. Qu Qi and Alleman D, Method of using viscoelastic vesicular fluids to enhance productivity of formations. US Patent 7,144,844, Dec 5th, 2006.
12. Subramanian S et al., Quaternary ammonium salts as thickening agents for aqueous systems. US Patent 2007/0167332, Jul 19th, 2007.
13. Colaco et al., Viscoelastic Surfactant Fluids Having Enhanced Shear Recovery, Rheology and Stability Performance. US Patent 7.279.446, Oct 9th, 2007.
14. Zhanfeng Xie & Yujun Feng (2009) Synthesis and Properties of Alkylbetaine Zwitterionic Gemini Surfactants, *J Surfact Deterg* 13: 51-57.
15. Hyun-Ah K, Gyu-Jong J, Moo-Yeal L and Ji-Won Y (2002) Effectiveness test of alginate-derived polymeric surfactants, *J Chem Technol Biotechnol* 77: 205-210.
16. DivyaBajpai, Tyagi VK (2008) Microwave Synthesis of Cationic Fatty Imidazolines and their Characterization, *J Surfact Deterg* 11:79-87.
17. Liyun Qi, Yun Fang, Zeyun Wang, Na Ma, Liangyu Jiang, Yiyu Wang (2008) Synthesis and Physicochemical Investigation of Long Alkylchain Betaine Zwitterionic Surfactant, *J Surfact Deterg* 11: 55-59.
18. Awang R, Kok Whye C, Basri M, Ismail R, Ghazali R and Ahmad S (2006) Alknoamides from 9,10-Dihydroxystearic Acid, *Journal of Oil Palm Research* 18: 231-238.
19. Bilyk A, Bistline R G, Piazza G J, Fearheller S H and Haas M J (1992) A novel technique for the preparation of secondary fatty amide. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 69: 488-491.
20. Talába P, Sroková I, Ebringerová A, Hodul P and Marcincin A (1997) Cellulose-based biodegradable polymeric surfactants. *J Carbohydrate Chemistry* 16 (4&5): 573-582.
21. Ebringerová A, Sroková I, Talába P, Kacurakova M and Hromadkova Z (1998) Amphiphilic beechwood glucuronoxylan derivatives. *J Appl Polym Sci* 67: 1523-1530.
22. Hyun-Ah K, Gyu-Jong J, Moo-Yeal L and Ji-Won Y (2002) Effectiveness test of alginate-derived polymeric surfactants. *J Chem Technol Biotechnol* 77: 205-210.
23. Blandamer MJ, Cullis PM, Soldi LG, Engberts JBFN, Kacperska A, Van Os NM, Subha MCS (1995) Thermodynamics of micellar system: comparison of mass action and phase equilibrium models for the calculation of standard Gibbs energies of micelle formation. *Adv Coll Int Sci* 58:171-209.
24. Seredyuk V, Alami E, Nyde M, Holmberg K (2001) Micellization and adsorption properties of novel zwitterionic surfactants, *Langmuir* 17:5160-5165.
25. Chevalier Y, Storet Y, Pourchet S, Perchec PL (1991) Tensioactive properties of zwitterionic carboxybetaine amphiphiles. *Langmuir* 7:848-853.
26. Liyun Q, Yun F, Zeyun W, Na M, Liangyu J, Yiyu W. (2008) Synthesis and Physicochemical Investigation of Long Alkylchain Betaine Zwitterionic Surfactant. *J Surfact Deterg* 11: 55-59.