

# Efecto de la adición de moléculas anfífilas sobre las propiedades de la película de asfaltenos en la interfase aire-agua.

J. Delgado<sup>\*,a,b</sup>, Juan C. Pereira<sup>c</sup>, Andreina Rangel<sup>a,b</sup>, Franklin Salazar<sup>a,b</sup>, Mairis Guevara<sup>a</sup>, Ana Forgiarini<sup>a</sup>, Johnny Bullón<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP), Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>b</sup>Laboratorio de Mezclado, Separación y Síntesis Industrial (LMSSI), Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>c</sup>Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

## Resumen.-

Empleando las isotermas de Langmuir se estudió el comportamiento de la película de asfaltenos extraídos del crudo Ayacucho (Faja Petrolífera del Orinoco) en la interfase aire-agua. Así mismo se determinó el efecto que sobre la película de asfaltenos tiene la adición de moléculas anfífilas (surfactantes) tales como ácido esteárico (ACES) y cloruro de estearil dimetil amonio (CEDA). Al respecto se encontró que el ACES aumenta la compresibilidad de la película en todas las proporciones empleadas, no obstante, el CEDA aumenta la compresibilidad de la película cuando la relación asfaltenos: surfactante es de 7:3 y 1:1, en el caso de la proporción 3:7 la compresibilidad de la película se reduce en relación a la de asfaltenos puros.

**Palabras clave:** Petróleo, Asfaltenos, Isotermas de Langmuir, Surfactantes, Demulsificación.

## Effect of addition of amphiphilic molecules on asphaltene film properties at air-water interface

### Abstract.-

Using Langmuir isotherms it has been studied the behavior of film of asphaltenes extracted from Ayacucho crude oil (Orinoco oil belt) at air-water interface. The effect of surfactants like stearic acid and dimethyl stearyl ammonium chloride on asphaltene films was determined. Respect to this, it was found out the stearic acid increases the film compressibility in all tested proportions; on the other hand, the chloride increases the film compressibility in an asphaltenes: surfactant ratio of 7:3 and 1:1, when this ratio is 3:7, the film compressibility decreases in comparison to the pure asphaltene fraction.

**Keywords:** Crude Oil, Asphaltenes, Langmuir Isotherms, Surfactants, Demulsification.

Recibido: 06 de febrero de 2012

Aceptado: 13 de junio de 2012

sólidos en tuberías y a la estabilización de emulsiones de agua en crudo [1, 2, 3, 4].

### 1. Introducción

Los asfaltenos constituyen un serio problema durante las operaciones de producción y transporte de petróleo, debido a la generación de depósitos

La correlación entre el estado de agregación de los asfaltenos y la estabilidad de emulsiones W/O ha sido estudiada ampliamente [5, 6, 7]; la formación de una película elástica de asfaltenos que recubre las gotas de agua dificulta la coalescencia y ruptura de la emulsión [8, 9, 10, 11], por lo tanto, es importante conocer qué factores fisicoquímicos contribuyen a aumentar la estabilidad de tal película para implementar estrategias orientadas a

\* Autor para correspondencia

Correo-e: josedel@ula.ve (J. Delgado)

la desestabilización de tales dispersiones.

La deshidratación química del petróleo, consiste en la adición de moléculas surfactantes que interactúan con los asfaltenos en la interfase agua-aceite y disminuyen la estabilidad de la película mencionada, induciendo de esta manera la coalescencia de las gotas de agua [12, 13, 14, 15, 16]. En otras palabras, se desplaza el sistema a la formulación fisicoquímica óptima, en el cual la estabilidad de las emulsiones alcanza valores mínimos. El estado de agregación de los asfaltenos y la hidrofiliidad del agente deshidratante son factores determinantes en la ruptura de la emulsión [17, 18, 19, 20].

La bandeja de Langmuir, permite la caracterización de películas monomoleculares (monocapas), conocidas como películas de Langmuir, de moléculas anfifílicas depositadas en la interfase aire-agua, a través de la medición de la presión superficial en función de área molecular. Las curvas presión superficial vs área por molécula, normalmente se realizan a temperatura constante, y la configuración de los resultados son análogos a las isothermas presión – volumen, típicas de un sistema gas/líquido/sólido para una sustancia pura; de esta manera es posible encontrar para una monocapa determinada estados como: gaseoso, líquido expandido, transición, líquido condensado y sólido. Dependiendo del ordenamiento de las moléculas durante la compresión, pueden aparecer algunos (ó todos) estados consecutivamente [21, 22]. Varios autores han caracterizado películas de asfaltenos en la interfase aire-agua utilizando la técnica de la bandeja de Langmuir encontrando que debido a la amplia distribución de pesos moleculares y a su compleja asociación, no se observa una clara transición de fases [23, 24].

Igualmente se ha estudiado el efecto de la adición de deshidratantes químicos sobre las isothermas de Langmuir de asfaltenos, lo cual ha permitido establecer una relación entre el tipo y concentración del deshidratante con la rigidez de la película interfacial [25, 26].

El presente trabajo pretende caracterizar la película de asfaltenos del crudo venezolano Ayacucho en la interfase aire-agua empleando la bandeja de Langmuir y determinar el efecto de

la adición de diferentes surfactantes sobre la configuración y compresibilidad de la película superficial.

## 2. Procedimiento Experimental

### 2.1. Materiales

Los asfaltenos empleados en el estudio fueron extraídos del crudo Ayacucho proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco (algunas propiedades de éste petróleo se presentan en la Tabla 1). Los surfactantes utilizados fueron: ácido esteárico ( $C_{17}H_{35}COOH$ , abreviado ACES) de 99.5 % de pureza, suplido por Riedel de Häen y cloruro de estearil dimetil amonio ( $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2Cl^-$ , abreviado CEDA), ambos proporcionados por Clariant. El tolueno (99.8 %) y el n-heptano (99 %) fueron suplidos por Riedel de Häen. La fase sobre la cual se depositaron las películas de Langmuir fue agua ultrapura (des-ionizada) con una resistividad de 18.2 M  $\Omega$ , producida en un sistema Millipore.

Tabla 1: Propiedades del crudo Ayacucho.

Viscosidad cinemática a 100 ° C (cSt)	°API	Contenido de asfaltenos (% peso)
225000	10	11

Resultados Experimentales.

### 2.2. Extracción de los asfaltenos

50 gramos de crudo Ayacucho se mezclaron con n-heptano en una relación masa:volumen de 1:20. La muestra se agitó durante 24 horas y se dejó en reposo por otras 24 horas. El precipitado obtenido se filtró al vacío usando un embudo Buchner, con filtros de vidrio poroso.

El sólido se lava con n-heptano caliente en un extractor soxhlet, para retirar las resinas que co-precipitan con los asfaltenos. El proceso se detuvo cuando el solvente se tornó ligeramente amarillo. El n-heptano remanente en los asfaltenos se eliminó mediante secado al vacío (60 °C y 18 mmHg) en una cámara de secado hasta que fue constatado el peso constante del sólido.

Finalmente, los asfaltenos fueron pulverizados y almacenados en frascos de vidrio color ámbar, en ambiente de nitrógeno para evitar oxidación.

### 2.3. Isotermas presión superficial vs área por molécula ( $\pi - A$ ).

Las isotermas de presión superficial versus área por molécula se construyeron empleando una bandeja de Langmuir del tipo Minitrough 2 de la compañía KSV Instruments Ltd, que tiene una capacidad de 250 ml. La bandeja está recubierta con teflón y las barras están hechas de un material hidrofílico denominado Delrin. La tensión superficial del líquido sobre el cual es depositada la película se mide por el método de la placa de Wilhelmy; en la Figura 1 se muestra un esquema del equipo.

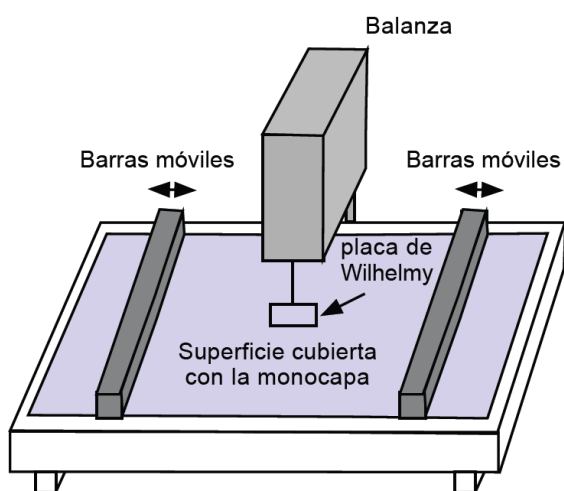


Figura 1: Bandeja de Langmuir.

La sustancia cuya película superficial fue objeto de estudio (asfaltenos, surfactantes o mezclas asfaltenos-surfactantes), se disolvió en tolueno a una concentración de 10.000 ppm (SM). Una vez llena la bandeja con agua des-ionizada, se vertieron en su superficie 10  $\mu$ L de la solución SM correspondiente, y se dejó el sistema en reposo durante 20 minutos, tiempo suficiente para la evaporación del solvente [23, 27].

Seguidamente se inició la compresión de la película, reduciendo el área con las barreras a una velocidad constante de 10 mm/min. La presión superficial ( $\pi$ ) en función del área ( $A$ ) se registró continuamente por el equipo, que a través

de la placa de Wilhelmy cuantificó el valor de la tensión superficial y lo transformó en presión mediante la relación:

$$\pi = \gamma - \gamma_0 . \quad (1)$$

Donde  $\gamma$  es la tensión superficial del agua en ausencia de película y  $\gamma_0$  es la tensión superficial del agua en presencia de película.

El área por molécula se calculó empleando el peso molecular de la(s) sustancia(s) presente(s) en la película. Para los asfaltenos se utilizó como peso molecular el valor de 2980, reportado por Acevedo y colaboradores [28]. En el caso de mezclas, se pondera el peso molecular total en función de la fracción molar de cada componente.

La temperatura del sistema se mantuvo constante a 25°C, por circulación de agua proveniente de un baño termostataado conectado directamente a la bandeja.

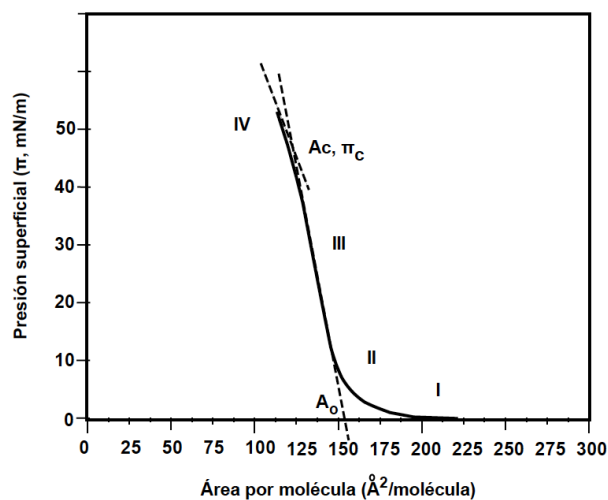


Figura 2: Isoterma presión superficial ( $\pi$ ) versus área molecular ( $A$ ) de asfaltenos del crudo Ayacucho.

## 3. Analisis y Discusión de Resultados.

### 3.1. Isoterma presión superficial ( $\pi - A$ ) de los Asfaltenos.

La curva presión superficial versus área por molécula para los asfaltenos del crudo Ayacucho se muestran en la Figura 2. Se observa la aparición de varias fases en la película superficial, tal y como ocurre típicamente en monocapas insolubles

[21, 22]; dada su elevada tendencia a la agregación es difícil inferir si en el caso de los asfaltenos la película formada es monomolecular o se trata de agregados estructurados en la superficie del agua, no obstante cualquiera sea la situación, su comportamiento en la superficie aire-agua puede dar algunos indicios clave de lo que ocurre en interfases líquido-líquido (emulsiones) cuya importancia industrial es mayor.

A medida que se disminuye el área molecular se aprecia que aparecen las siguientes fases: gas (I), líquido expandido (II), líquido condensado (III) y finalmente una especie de plegamiento (IV); sin embargo, no hay una clara transición entre fases debido a la polidispersidad de la fracción asfaltenos [23].

En la región I las moléculas están muy alejadas unas de otras y prácticamente no hay interacción entre ellas; cuando el área superficial decrece comienzan a interactuar las cadenas alifáticas de los asfaltenos y la presión aumenta, configurando la región de líquido (expandido y condensado) cuyo empaquetamiento molecular en la interfase es más eficiente a medida que el área decrece.

Continuando con la compresión de la película superficial se alcanza un valor de área por molécula crítica ( $A_c = 121,54 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ ) en el que las moléculas o agregados asfálticos están lo suficientemente cerca entre sí y su interacción mutua es tal que la película experimenta una especie de pliegue a un valor de crítica de presión ( $\pi_c$ ) de 47.87 mN/m; en este punto la isoterma experimenta un sutil cambio de pendiente [23, 26].

El área promedio de las moléculas de asfaltenos en la interfase aire-agua se obtiene, al igual que en el caso de moléculas de ácidos grasos [29, 30], extrapolando el segmento lineal de la curva correspondiente a líquido condensado hasta un valor de  $\pi = 0$ , lo que arroja un valor  $A_o = 153,85 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ . En la Figura 2 se encuentran señalados los parámetros  $\pi_c$ ,  $A_c$  y  $A_o$  en la isoterma.

### 3.2. *Isoterma presión superficial ( $\pi - A$ ) de las moléculas surfactantes.*

Las isotermas de presión superficial para el ácido esteárico (ACES) y el cloruro de estearil

dimetil amonio (CEDA) se muestran en la Figura 3. La transición de fases en la isoterma del ACES es clara, a medida que se reduce el área superficial la configuración de la película atraviesa secuencialmente las regiones de gas, una pequeña zona de líquido expandido, líquido condensado y sólido. A diferencia de lo observado en la película de asfaltenos, el empaquetamiento de las moléculas de ACES es mucho más compacto, por lo que en la región sólida las moléculas se ubican paralelamente en la interfase y la curva es prácticamente vertical. Para una compresión cercana a los 50 mN/m la película colapsa y el valor de la presión cae dramáticamente; el valor del área molecular ( $A_o$ ), calculada por la extrapolación del segmento vertical de la curva, es de  $18,76 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ , lo que está de acuerdo con lo reportado en la bibliografía para ácidos grasos [30].

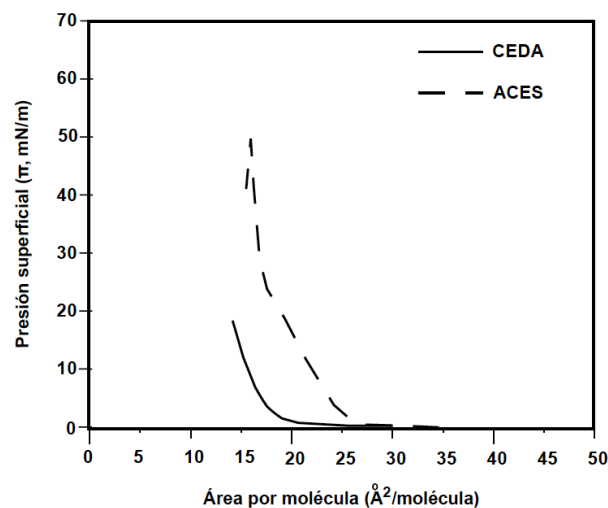


Figura 3: Isoterma presión superficial ( $\pi$ ) versus área molecular ( $A$ ) del ácido esteárico (ACES) y cloruro de estearil dimetil amonio (CEDA).

Por su parte la isoterma de CEDA solo exhibe las fases gas, líquido expandido y líquido condensado, y no muestra colapso de la película lo que indica una mayor flexibilidad en el arreglo molecular en la interfase. Igualmente, para una presión dada el área molecular es menor en la película de CEDA, lo que implica que en la monocapa el ACES tiene mayor compresibilidad. Este diferencia puede adjudicarse a dos factores de tipo estructurales: por un lado la carga del

grupo polar del CEDA es parcialmente positiva y de menor magnitud que la del grupo carboxilo presente en el ACES, por lo que en el estado líquido hay mayor interacción entre las cabezas polares del ACES; por otro lado se tiene la presencia de dos grupos metilo unidos al amonio cuaternario que reducen aún más la polaridad del grupo funcional.

El área por molécula ( $A_o$ ) del CEDA es de  $17,93 \text{ \AA}^2$ , lo que ratifica que incluso a presiones superficiales cercanas a cero (0) la interacción entre los grupos carboxilos es mayor que entre los amonios cuaternarios, dado que  $A_o \text{CEDA} < A_o \text{ACES}$ . Un factor adicional que podría contribuir con esta diferencia en área molecular es la hidratación parcial del grupo carboxilo.

Otra diferencia notable entre ambas películas superficiales lo constituye el hecho de que en la isoterma del CEDA no se aprecia claramente la zona de sólido, debido quizás a que las moléculas no se empaquetan perpendiculares a la interfase de manera compacta por el desorden que pudieran introducir entre las cadenas alifáticas los dos grupos metilos unidos al nitrógeno.

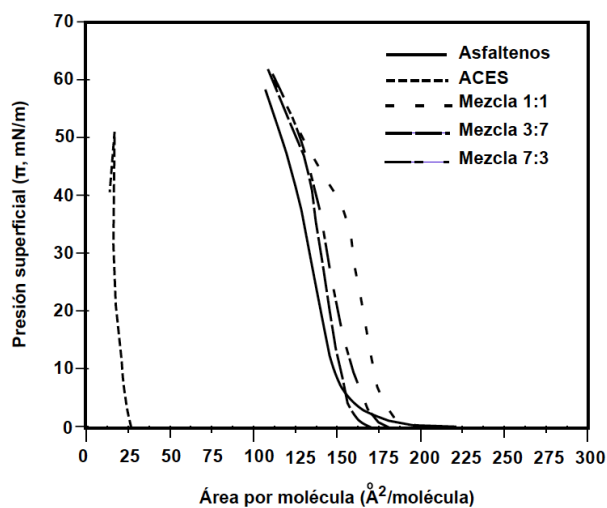


Figura 4: Isoterma presión superficial ( $\pi$ ) versus área molecular ( $A$ ) de la mezcla Asfaltenos-ACES.

### 3.3. Mezclas Asfaltenos-Ácido Esteárico.

La Figura 4 muestra las isotermas  $\pi$  versus  $A$  para películas superficiales formadas por mezclas de ACES y asfaltenos en diferentes relaciones molares (en cada caso el primer número indica la

proporción de asfaltenos). Todas las películas de las mezclas exhiben mayor compresibilidad que las sustancias individualmente.

Tabla 2: Parámetros de la isoterma Asfaltenos-ACES.

Relación	$\pi_c$	$A_c$	$A_o$
Molar Asfaltenos: ACES	( $mN/m$ )	( $\text{Å}^2/mole$ )	( $\text{Å}^2/mole$ )
1:1	36.88	155.87	176.24
3:7	44.11	131.92	155.38
7:3	48.59	133.07	163.86

Resultados Experimentales.

Dado el mayor peso molecular de los asfaltenos y su polidispersidad, no importa la proporción de ACES presente la configuración general de las isotermas de las mezclas siguen el patrón general de la isoterma de los asfaltenos, presentando las zonas correspondientes a las fases: gas, líquido expandido y líquido condensado y a pequeñas áreas por moleculares ocurre el plegamiento de la película. Tal y como se muestra en la Tabla 2, los parámetros característicos de la película varían con la relación molar de los componentes, no obstante la mayor compresibilidad y en consecuencia los mayores valores de área crítica ( $A_c$ ) y de área molecular ( $A_o$ ) se obtiene con la proporción equimolar de cada componente. Esto demuestra que el área por molécula de la mezcla no sigue una regla lineal e implica una fuerte desviación del comportamiento ideal, en cuyo caso se ajustaría a la ecuación (2) para una presión superficial determinada [26].

$$A_{mezcla} = x_{asfaltenos}A_{asfaltenos} + x_{ACES}A_{ACES} \quad (2)$$

Donde  $x$  representa la fracción molar de cada especie.

Esta desviación de la idealidad puede adjudicarse a diversos factores entre los que destacan la diferencia en estructura de los componentes de la película y la interacción que pudiera ocurrir entre ellos.

Respecto a lo primero Antón y col. [31] sugieren que los valores de algunas propiedades interfaciales de mezclas de surfactantes se alejan

de los predichos asumiendo comportamiento ideal debido, entre otras cosas, a ciertas diferencias en la configuración y tamaño de las moléculas involucradas. Es bien conocido la compleja estructura que se ha propuesto para la fracción asfaltenos, modelada en su mayoría como un núcleo aromático con ramificaciones alifáticas y algunos heteroátomos en grupos funcionales polares, mientras que el ACES es una cadena hidrocarbonada lineal con un grupo carboxilo terminal; ambas estructuras son ampliamente diferentes y por tanto es difícil predecir cómo se acomodará una respecto a la otra en una película en la interfase aire-agua, en consecuencia el comportamiento colectivo de la mezcla es poco probable que se ajuste a una regla sencilla.

Por otro lado las interacciones físicas (Van der Waals) o químicas (ácido-base) entre los grupos funcionales presentes en los asfaltenos y el ACES pueden alterar la compresibilidad de la película interfacial.

Interacciones de asfaltenos con anfífilos de diversa naturaleza han sido reportadas por otros autores [32, 33, 34].

La adición de ACES aumenta la compresibilidad de la película superficial de asfaltenos, lo cual puede adjudicarse al aumento de la tendencia agregativa de esta fracción petrolera una vez añadido el ácido, generando una estructura más abierta (menos compacta) con regiones completamente desprovistas de película asfáltica. Se ha demostrado que este fenómeno reduce la estabilidad de las emulsiones de agua en petróleo [25]; puede entonces emplearse el ACES como agente demulsificante en la industria.

Cuando la relación molar es 1:1 probablemente los agregados alcanzan el mayor tamaño y por tanto la compresibilidad de la película es la mayor, así mismo la estructura superficial se pliega a una presión ( $\pi_c$ ) más baja que en el resto de las proporciones asfaltenos: ACES y el cambio de pendiente de la isoterma en este punto es mucho más pronunciado.

### 3.4. Mezclas Asfaltenos-Cloruro de Estearil Dimetil Amonio.

Las isotermas de Langmuir de las mezclas asfaltenos-CEDA se presentan en la Figura 5, y sus parámetros característicos son mostrados en la Tabla 3.

Al igual que la mezcla asfaltenos-ACES, la mezcla asfaltenos-CEDA se desvía considerablemente de la idealidad, lo que igualmente puede ser indicativo de la ocurrencia de interacciones fuertes entre ambas especies y evidenciar su amplia diferencia estructural.

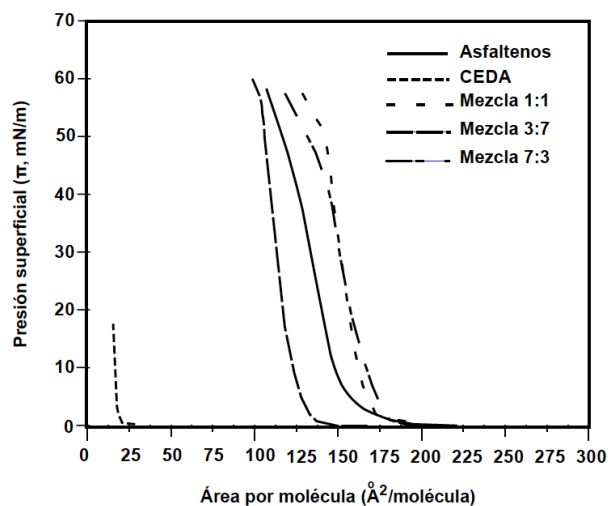


Figura 5: Isoterma presión superficial ( $\pi$ ) versus área molecular ( $A$ ) de la mezcla Asfaltenos-CEDA.

Tabla 3: Parámetros de la isoterma Asfaltenos-CEDA.

Relación Molar	$\pi_c$	$A_c$	$A_o$
Asfaltenos: CEDA	( $mN/m$ )	( $A^2/mole$ )	( $A^2/mole$ )
1:1	49.59	141.73	166.35
3:7	57.30	103.41	125.95
7:3	44.26	142.71	169.27

#### Resultados Experimentales.

En el segundo caso, las mezclas equimolares y 7:3 tienen mayores áreas molecular y son más compresibles que los componentes puros para una presión superficial dada, la combinación 3:7 (mayor proporción de CEDA) en cambio, posee áreas comprendidas entre las correspondiente a los

asfaltenos y el CEDA lo cual sugiere que este último domina el empaquetamiento molecular en la interfase. Adicionalmente se observa que tanto el área crítica ( $A_c$ ) como el área por molécula a presión cero (0) de las dos primeras mezclas reportadas en la Tabla 3 son menores a las obtenidas en mezclas con ACES, lo que de una u otra manera ratifica la menor compresibilidad del CEDA y en consecuencia de las películas mixtas que conforma. En cambio, cuando hay mayor cantidad de moles de asfaltenos en el sistema, las áreas características son mayores en mezclas con CEDA, mostrando en este caso una película mas expandida debido probablemente al incremento entre las interacciones tipo Van del Waals entre los asfaltenos y los grupos metilo de la parte polar del anfífilo. Así mismo, las presiones críticas ( $\pi_c$ ) son mayores en la películas 1:1 y 3:7 de las mezclas con CEDA, lo cual es otro factor indicativo de la menor compresibilidad del CEDA respecto al ACES y sugiere una mayor resistencia de sus películas al plegamiento; de hecho, ya se había discutido que de acuerdo a las isothermas presentadas en la Figura 3, el ACES exhibe un punto de colapso de la monocapa mientras que el CEDA no.

Un aspecto de gran relevancia practica es el cambio drástico de compresibilidad de las mezclas respecto a la película de asfaltenos; en función de la Figura 5 se infiere que las películas de mezclas con alto contenido de surfactante CEDA son menos compresibles (más compactas) que las correspondientes a asfaltenos puros, y por tanto generarían eventualmente emulsiones más estables. Por el contrario las mezclas equimolares o con mayor contenido de asfaltenos presentan un fenómeno similar al mencionado en el caso de las mezclas con ACES, donde el tamaño de los agregados asfaltenos-surfactantes es tal que genera una estructura interfacial abierta que favorece la demulsificación.

Particularmente el CEDA es un surfactante que podría emplearse como agente demulsificante de petróleo sólo en determinadas concentraciones, pues su sobre-dosificación generaría un aumento de estabilidad de las emulsiones que desean romperse.

#### 4. Conclusiones

El estudio de las isothermas de Langmuir de asfaltenos y sus mezclas con diferentes surfactantes aporta información acerca de la estructura de las películas interfaciales y su estabilidad en procesos de importancia industrial como la demulsificación.

La adición de surfactantes altera la compresibilidad de la película asfáltica, lo que podría deberse a la modificación del tamaño y constitución de los agregados mixtos, causada por interacciones de tipo físicas y químicas.

El ácido esteárico (ACES) en diferentes proporciones aumenta la compresibilidad de la película de asfaltenos en la interfase aire-agua, disminuyendo así su capacidad de estabilizar emulsiones. Por otra parte, el cloruro de estearil dimetil amonio (CEDA) sólo cuando se encuentra en ciertas proporciones en la película interfacial aumenta su compresibilidad, de lo contrario la reduce, lo que podría derivar en un aumento de estabilidad de las emulsiones formadas.

#### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico, Tecnológico y de las Artes (CDCHTA) de la Universidad de Los Andes por el financiamiento para este trabajo a través del proyecto I-1247-11-08-F.

#### Referencias

- [1] Mansoori G.A., Vazquez D., Shariaty-Niassar M. (2007): "Polydispersity of Heavy Organics in Crude Oils and Their Role in Oil Well Fouling". *J. Pet. Sci. Eng.* Vol. 59. pp. 375-390.
- [2] Lee R. (1999): "Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions". *Spill Sci. Technol. Bull.* Vol.5. No. 2, pp. 117-126.
- [3] Smith H. V. (1987): "Crude Oil Emulsions". Chapter 19 from *Petroleum Engineering Handbook*, Howard B. Bradley (Ed.), Society of Petroleum Engineers, Texas, 19-1 – 19-32.
- [4] Rodriguez-Abreu C., Delgado-Linares J., Bullon J. (2006): "Properties of Venezuelan Asphaltenes in the Bulk and Dispersed State". *J. Oleo Sci.* Vol. 55. No. 11, pp. 563-571.

- [5] McLean J., Kilpatrick P. (1997): "Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane Toluene Mixtures on Stability of Water in Oil Emulsions". *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 196. pp. 23-34.
- [6] McLean J., Kilpatrick P. (1997): "Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water in Crude Oil Emulsions". *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 189. pp. 242-253.
- [7] Sztukowski D., Jafari M., Alboudwarej H., Yarranton H. (2003): "Asphaltene Self-association and Water-in-Hydrocarbon Emulsions". *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 265. pp. 179-186.
- [8] Kilpatrick P., Spiecker P. M. (2001): "Asphaltene Emulsions". Chapter 30 from *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, J. Sjöblom (Ed.), M. Dekker, New York, 707 – 730.
- [9] Zhang L. Y., Xu Z., Masliyah J. (2005): "Characterization of Adsorbed Athabasca Asphaltene Films at Solvent-Water Interfaces Using a Langmuir Interfacial Trough". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.44. pp. 1160-1174.
- [10] Kumar K., Nikolov A. D., Wasan D. T. (2001): "Mechanisms of Stabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.40. pp. 3009-3014.
- [11] Dicharry C., Arla D., Siquin A., Graciaa A., Bouriat P. (2006): "Stability of Water/Crude Oil Emulsions Based on Interfacial Dilatational Rheology". *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 297. pp. 785-791.
- [12] Djuve J., Yang X., Fjellanger I. J., Sjöblom J., Pelizzetti E. (2001): "Chemical Destabilization of Crude Oil Based Emulsion and Asphaltene Stabilized Emulsions". *Colloid. Polym. Sci.* Vol. 279. pp. 232-239.
- [13] Peña A., Hirasaki G., Miller C. (2005): "Chemically Induced Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 44. pp. 1139-1149.
- [14] Rondón M., Pereira J. C., Bouriat P., Graciaa A., Lachaise J., Salager J. L. (2008): "Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 2. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action". *Energy Fuels.* Vol. 22. pp. 702 - 707.
- [15] Sharma I. C., Haque I., Srivastava S. N. (1982): "Chemical Demulsification of Natural Petroleum Emulsions of Assam (India)". *Colloid. Polym. Sci.* Vol. 260. pp. 616-622.
- [16] Daniel-David D., Pezron I., Dalmazzone C., Noik C., Clause D., Komunjer L. (2005): "Elastic Properties of Crude Oil/Water Interface in Presence of Polymeric Emulsion Breakers". *Colloids Surf., A.* Vol. 270-271. pp. 257-262.
- [17] Salager J.-L. (1990): "The Fundamental Basis for the Action of a Chemical Dehydrant. Influence of the Physical and Chemical Formulation on the Stability of an Emulsion". *Int. Chem. Eng.* Vol. 30. pp. 103-116.
- [18] Goldszal A., Bourrel M. (2000): "Demulsification of Crude Oil Emulsions: Correlation to Microemulsion Phase Behavior". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 39. pp. 2746-2751.
- [19] Rondón M., Bouriat P., Lachaise J., Salager J.-L. (2006): "Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action". *Energy Fuels.* Vol. 20. pp. 1600-1604.
- [20] Fan Y., Simon S., Sjöblom J. (2009): "Chemical Destabilization of Crude Oil Emulsions: Effect of Nonionic Surfactants as Emulsion Inhibitors". *Energy Fuels.* Vol. 23. pp. 4575-4583.
- [21] Hiemenz P., Rajagopalan R. (1997): "Principles of Colloid and Surface Chemistry". Marcel Dekker, Inc., New York.
- [22] Clint J. (1992): "Surfactant Aggregation". Blackie & Son Ltd, New York.
- [23] Zhang L. Y., Xu Z., Masliyah J. (2003): "Studies of Athabasca asphaltene Langmuir Films at Air-Water Interface". *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 264. pp. 128-140
- [24] Lobato M.D., Pedrosa J.M., Hortal A.R., Martínez-Haya B., Lebrón-Aguilar R., Lago S. (2007): "Characterization and Langmuir Film Properties of Asphaltenes Extracted from Arabian Light Crude Oil". *Colloids Surf., A.* Vol. 298. pp. 72-79.
- [25] Ese M.-H., Galet L., Clause D., Sjöblom J. (1999): "Properties of Langmuir Surface and Interfacial Films Built up by Asphaltenes and Resins: Influence of Chemical Demulsifiers". *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 220. pp. 293-301.
- [26] Zhang L. Y., Xu Z., Masliyah J. (2003): "Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Mixed Asphaltene and a Demulsifier". *Langmuir.* Vol. 19. pp. 9730-9741.
- [27] Yang X., Sjöblom J. (1998): "Film Forming Properties of Asphaltenes and Resins. A Comparative Langmuir Blodgett Study of Crude Oils from North Sea, European Continent and Venezuela". *Colloid Polym Sci.* Vol. 276. pp. 800-809.
- [28] Acevedo S., Gutierrez L., Negrin G., Pereira J. C. (2005): "Molecular Weight of Petroleum Asphaltenes: A Comparison between Mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry". *Energy Fuels.* Vol. 19. pp. 1548-1560.
- [29] Clint J. 1992. *Surfactant Aggregation*, Blackie & Son Ltd, New York.
- [30] Hiemenz, Rajagopalan. 1997. *Principles of Colloids & Surface Chemistry*, 3era Edición, Marcel Dekker, New York.
- [31] Antón R. E., Andérez J. M., Bracho C., Vejar F., Salager J. L. (2008): "Practical Surfactant Mixing Rules Based On The Attainment of Microemulsion-Oil-Water Three Phase Behavior Systems". *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 218. pp. 83–113.
- [32] Wang J., Li C., Zhang L., Que G., Li Z. (2009): "The Properties of Asphaltenes and Their Interaction with Amphiphiles". *Energy & Fuels.* Vol. 23. pp. 3625-3631.
- [33] Kraiwattanawong, K., Fogler, H. S., Gharfeh, S.,

- Singh, P., Thomason, W., Chavadej, S. (2009): "Effect of Asphaltene Dispersants on Aggregate Size Distribution and Growth". *Energy Fuels*. Vol. 23. pp. 1575-1582.
- [34] Pereira J. C., Delgado-Linares J., Briones A., Guevara M., Scorzza C., Salager J.-L. (2011): "Effect Of Solvent Nature And Dispersant Performance On Asphaltene Precipitation From Diluted Solutions Of Instable Crude Oil". *Pet. Sci. Technol*. Vol. 23. pp. 2432-2440.