

Review on asphaltene films at air – water and oil – water interfaces

Yasmín Tatá, Franklin Salazar – Rodríguez, Ana M. Forgiarini, José G. Delgado-Linares y Johnny Bullón*

Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP), Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela

Abstract.- The formation of mono-molecular films (monolayers) of surfactants, at air – water and oil – water interfaces, is possible by using the Langmuir trough technique. This technique is very important in the oil industry, because it allows the study of characteristics and behavior of films formed by asphaltenes, resins and other interfacially active components of crude oil, also it is a tool for determining the influence of physico-chemical variables (temperature, pH, initial surface concentration, type of solvent and addition of chemicals) on films. The information obtained on molecular interactions at interfaces, molecular orientation and rigidity of films, help to understand the role played by surfactant compounds of crude oil in the stability of the water-in-oil emulsions (W/O) generated during the operations of petroleum production and transportation. The analysis of the effect of solvent aromaticity and addition of demulsifiers and alcohols on the rigidity of the films contributes to the development of new methods to break up crude oil emulsions or prevent their formation.

Keywords: Langmuir films; asphaltenes; petroleum; surfactants; demulsifiers.

Revisión sobre películas de asfaltenos en las interfases aire – agua y aceite – agua

Resumen.- La formación de películas mono-moleculares de sustancias tensoactivas (surfactantes) en las interfases aire – agua y aceite – agua es posible mediante el empleo de la técnica de la Bandeja de Langmuir. Su uso es muy importante en la industria petrolera, debido a que permite el estudio de las características y del comportamiento de las películas formadas por asfaltenos, resinas y otros componentes interfacialmente activos del crudo y determinar la influencia que tiene sobre las películas la modificación de variables como la temperatura, el pH, la concentración superficial inicial, el tipo de disolvente y la adición de otras sustancias químicas. La información obtenida sobre las interacciones moleculares en las interfases, la orientación de las moléculas y la rigidez de las películas, ayudan a comprender el papel que desempeñan los compuestos tensoactivos del crudo en la estabilidad de las emulsiones de agua en aceite (W/O), generadas durante su extracción y transporte, las cuales constituyen uno de los principales problemas de esta industria. El análisis del efecto de la aromaticidad de los disolventes y la adición de demulsificantes y alcoholes sobre la rigidez de las películas, contribuye al desarrollo de métodos para romper las emulsiones o prevenir su formación.

Palabras claves: películas de Langmuir; asfaltenos; petróleo; surfactantes; demulsificantes.

Recibido: abril 2018

Aceptado: junio 2018

1. Introducción

Las dos propiedades más importantes en la ciencia de los surfactantes o tensoactivos (sustancias con doble afinidad, polar – apolar) son la adsorción en las interfaces y la asociación de las moléculas entre sí, ambas promovidas por la necesidad de llevar al mínimo su energía

libre. La adsorción de surfactantes en la interfase disminuye la tensión interfacial y favorece procesos como la emulsificación, la recuperación de crudo y la generación de espumas. La asociación de moléculas depende de la estructura del surfactante y de la interacción que existe entre ellas mismas y con el medio solvente que las contiene, favoreciendo la formación de estructuras ordenadas tanto en el seno del solvente como en las interfaces, como es el caso de la formación de micelas, hemimicelas, monocapas, bicapas y cristales líquidos.

*Autor para correspondencia:

Correo-e: jbullon@ula.ve (Johnny Bullón)

La estructuración interfacial de las moléculas de

surfactantes genera películas de espesor y rigidez variable que constituyen un factor fundamental en la estabilidad de dispersiones de uso común doméstico e industrial [1, 2]. Estas películas pueden tener el espesor de una (monocapa) o varias moléculas de surfactante.

El tipo de película que puede formar un surfactante en una interfase agua – aire (superficie) dependerá de la solubilidad de los tensoactivos en la fase acuosa. Así, si la solubilidad es elevada o muy baja, formará una película de Gibbs o una película de Langmuir respectivamente. Cualquiera sea el caso, el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas de la película permite el desarrollo de nuevos materiales (tales como: recubrimientos, sensores químicos y biológicos, etc.) así como de estrategias de control para situaciones indeseables en muchas ramas de la práctica ingenieril.

Venezuela, por ser un país que cuenta con cuenta con cerca del 90 % de las reservas de crudo extrapesados del mundo [3], debe hacer serios esfuerzos en orientar la investigación básica y aplicada hacia el aprovechamiento integral de tan vastos recursos energéticos. En este sentido, la fracción del petróleo conocida como *asfaltenos* es la responsable de formar películas en la interfase agua – aceite y estabilizar las emulsiones indeseables de agua – en – petróleo que se forman en las diferentes etapas de la producción petrolera. Así mismo, se ha demostrado que los asfaltenos tienen un rol fundamental en la estabilización de espumas en sistemas petroleros [4, 5, 6, 7, 8]. Por lo tanto, los métodos de control de espumas y de emulsiones principalmente involucran la desestabilización de la película asfáltica interfacial a través de la variación de parámetros físicos (calentamiento, dilución, aplicación de campos eléctricos, centrifugación, etc.) y de la adición de sustancias químicas (fundamentalmente formulaciones surfactantes) en las etapas tempranas del tratamiento de petróleo una vez que deja el pozo productor [4, 9].

El efecto que sobre la interfase agua – crudo tiene cada uno de estos métodos puede estudiarse a través de varias técnicas experimentales. La Bandeja de Langmuir es uno de los dispositivos experimentales de mayor uso en los estudios de sistemas petroleros,

debido a la valiosa información que arroja sobre la rigidez de la película de surfactantes en las interfaces aire – agua y aceite – agua.

El presente artículo constituye una revisión de la literatura de los aspectos fisicoquímicos más relevantes de las películas interfaciales de asfaltenos y otras fracciones petroleras y su relación con la estabilidad de emulsiones de agua en aceite (W/O), típicas en los procesos de extracción y transporte de crudo.

2. Películas mono – moleculares (monocapas)

Cuando una pequeña cantidad de una sustancia orgánica, no volátil y prácticamente insoluble en un líquido (conocido como líquido soporte), se coloca sobre su superficie, se pueden observar los siguientes comportamientos: a) la sustancia puede permanecer como una gota compacta, dejando el resto de la superficie del líquido limpio; o b) puede extenderse sobre la superficie del agua y ésta se cubre con una capa cuyo espesor es igual a la longitud de una molécula de soluto (monocapa). La formación de una monocapa insoluble o película mono–molecular, depende de un delicado balance de fuerzas intermoleculares atractivas y repulsivas y está determinada por las fuerzas de interacción entre la sustancia y el líquido soporte [10, 11].

Generalmente, las monocapas insolubles son preparadas depositando sustancias anfífilas orgánicas (sean o no surfactantes), de muy baja solubilidad en la fase que ofrece soporte, de tipo RX, siendo R una cadena hidrocarbonada y X un grupo polar, sobre una superficie acuosa. Dado que el agua es el líquido más usado como soporte en el estudio de monocapas de compuestos orgánicos, se restringe esta revisión a tales situaciones, a menos que expresamente se indique otra cosa.

Cuando existe una atracción débil entre las moléculas de la sustancia orgánica y las moléculas de agua, la película no se formará o su estabilidad será muy baja. Si, por el contrario, hay interacciones entre los grupos polares de la sustancia y las moléculas de agua, a través de enlaces de hidrógeno, y fuerzas laterales de Van der Waals entre las cadenas carbonadas, se formará la película. Las interacciones intermoleculares entre

la sustancia orgánica y el líquido soporte, lo mismo que la temperatura, son factores de primer orden en la formación de películas superficiales, que determinan la distribución de las moléculas a nivel de la interfase. Así, se forma una monocapa estable cuando el trabajo de adhesión entre la sustancia y el agua (W_A) es mayor que el trabajo de cohesión (W_C) de las moléculas de la sustancia entre si [10, 11].

Como medida del poder de extensión de una sustancia se emplea el parámetro de extensión, el cual corresponde a la diferencia entre el trabajo de adhesión y el trabajo de cohesión [12].

$$S = W_A - W_C \quad (1)$$

El parámetro de extensión se puede expresar en términos de cantidades medibles [12].

$$S = \gamma_2 - \gamma_1 - \gamma_{12} \quad (2)$$

donde, S : parámetro de extensión, γ_1 : tensión superficial del líquido que se esparce (líquido 1), γ_2 : tensión superficial del líquido soporte (líquido 2) y γ_{12} : tensión interfacial entre los líquidos 1 y 2.

Si el coeficiente de extensión es mayor que cero ($S > 0$), un líquido se puede extender sobre la superficie del otro formando una película, cuando es menor que cero ($S < 0$) el líquido que sobrenada simplemente formará gotas [12, 13].

Materiales de diferente naturaleza han sido identificados como formadores de películas insolubles, tal es el caso de surfactantes, polímeros y petróleo y sus fracciones; los cuales se disuelven en un solvente orgánico volátil e insoluble en agua (cloroformo, hexano o tolueno) y se depositan sobre la superficie de un líquido con una tensión superficial relativamente alta (como el agua). Al evaporarse el solvente se forma una película, que modifica significativamente las propiedades físicas de la región interfacial [10, 14].

En general, para que se forme una monocapa insoluble en la interfase aire – agua, las cadenas hidrocarbonadas de las sustancias utilizadas deben tener 10 o más carbonos [1]. Si la cadena es más corta, pero el anfífilo es insoluble en agua, pueden formarse micelas en la fase acuosa. Por el contrario,

si la longitud de la cadena es demasiado larga, el anfífilo tiende a cristalizar en la superficie del agua. Determinar la longitud óptima de la cadena del hidrocarburo no es tarea fácil, ya que la capacidad de formación de una película también depende de la parte polar del anfífilo [14].

2.1. Presión superficial

Uno de los parámetros más usados para estudiar las propiedades estructurales de películas de anfífilos en interfases líquido – gas es la presión superficial (π), definida como la diferencia entre la tensión superficial del líquido soporte puro (γ_0) y la del líquido con una película adsorbida (γ), así:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (3)$$

En el caso de películas depositadas en interfases líquido – líquido, las tensiones indicadas en la ecuación 3, serán interfaciales.

Tal y como está definida en la ecuación 3, la presión superficial representa una especie de presión de expansión ejercida por la película y que se opone a la tensión superficial (de contracción) del líquido puro (ver Figura 1) [15].

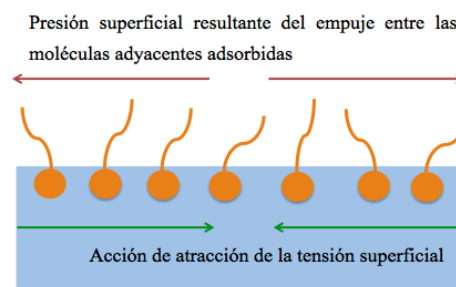


Figura 1: La presión superficial visualizada como opuesta a la acción de la tensión superficial.

2.2. Construcción de las isotermas presión superficial versus área. Bandeja de Langmuir

Uno de los dispositivos empleados para estudiar el comportamiento de las películas o monocapas en interfases aire – agua y agua – aceite es la Bandeja de Langmuir (denominada así en honor a Irving Langmuir, pionero en el estudio de la química de

superficies), cuyo principio de acción es la medida de la presión superficial del sistema en estudio a medida que se modifica el área ocupada por las moléculas de la película en la interfase. Cuando en una sustancia volátil e insoluble en agua se disuelve un anfífilo y se coloca sobre una superficie de agua, la solución se propaga rápidamente para cubrir el área disponible y al evaporarse el disolvente, se forma una película (monocapa o no). Monitoreando la presión superficial de la superficie formada por el aire, la película de anfífilo y el líquido soporte, a medida que se reduce el área superficial (interfacial) de la película, a una velocidad de compresión y temperatura constante, es posible construir una Isoterma de Langmuir. El estudio de tales isotermas permite el análisis de las propiedades estructurales y características de las películas superficiales (interfaciales) y proporciona información útil acerca del tamaño, la forma, la disposición molecular y las interacciones entre ellas y el líquido soporte [10, 14, 16].

El área superficial del líquido soporte en la Bandeja de Langmuir es variable y depende de la capacidad volumétrica del dispositivo. Normalmente, las bandejas comerciales constan de dos barreras móviles que se mueven simétricamente sobre la superficie del líquido soporte y que permiten la compresión y descompresión de la película formada en la interfase agua – aire (o agua – aceite, si es el caso), modificando en consecuencia el área ocupada por las moléculas en la película (ver Figura 2). Por su parte, la tensión superficial del sistema (y en consecuencia su presión superficial) se determina mediante el método de la placa de Wilhelmy [10].

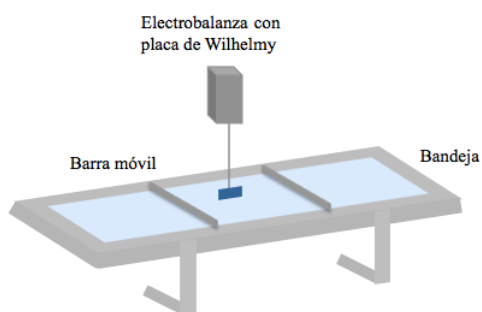


Figura 2: Esquema de la bandeja de Langmuir.

2.3. Estados de las monocapas

Las moléculas de anfífilos que forman una monocapa en la interfase líquido – gas, experimentan una serie de interacciones entre los distintos grupos de átomos que las integran, a saber, interacciones atractivas entre los grupos alquilo y entre los grupos polares y el líquido soporte (que como ya se dijo es por lo general agua) e interacciones repulsivas entre las cabezas polares de las moléculas en la monocapa. La atracción alquímica corresponde a las fuerzas de Van der Waals y por lo tanto se incrementa con la longitud de la cadena carbonada o con la reducción de la distancia intermolecular [17].

Cuando se reduce el área superficial, el empaquetamiento molecular cambia y en consecuencia la magnitud de las interacciones mencionadas, así, la variación de la presión superficial (π) en función del área molecular (A) configura una curva (isoterma) similar a la isoterma presión versus volumen típica de una sustancia pura. Se puede entonces hacer una analogía entre los diferentes arreglos moleculares en la monocapa de anfífilo y los estados físicos de la materia. Tal y como se muestra en la Figura 3, los estados (o fases) de las películas mono – moleculares se agrupan en: películas gaseosas, películas líquidas (expandidas y condensadas) y películas sólidas.

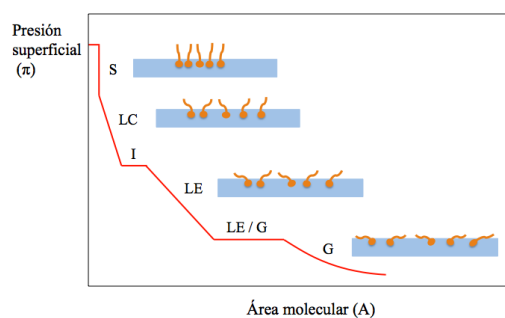


Figura 3: Isoterma de Langmuir de una sustancia anfífila, indicando los diferentes estados físicos.

En la fase gaseosa (G), las moléculas se encuentran bastante separadas unas de otras y se mueven de manera prácticamente independiente, su interacción mutua es casi nula. Esta región de la isoterma, que se encuentra a áreas superficiales

relativamente elevadas, puede modelarse con una relación matemática similar a la Ley del Gas Ideal:

$$\pi A = kT \quad (4)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Por su parte, las fases o estados líquidos aparecen a menores áreas moleculares. El ordenamiento de las moléculas a nivel de superficie y las interacciones mutuas se hacen evidentes, las cadenas alquílicas comienzan a alinearse verticalmente y en dirección perpendicular a la superficie. El aumento progresivo de π , indica que el anfífilo incrementa su actividad superficial a medida que se reduce el área. Como es de esperarse, el líquido expandido (LE) se ubica a mayores áreas moleculares que el líquido condensado (LC), lo que da cuenta del mayor empaquetamiento de esta última fase y en consecuencia su menor compresibilidad.

Si se disminuye aún más el área molecular, aparece la fase sólida (S), en la cual la variación de la presión es muy marcada (casi una línea vertical en la curva π versus A), indicando un alto grado de empaquetamiento molecular y en consecuencia alta rigidez de la película. La orientación de las moléculas es prácticamente perpendicular a la superficie y la compresibilidad de la película es casi nula. Si en esta fase se extrapola la curva π versus A hasta intersectar el eje de las abscisas, se obtiene un área molecular muy cercana al área transversal de una sola molécula de la sustancia bajo estudio. Una futura reducción del área más allá del estado sólido, puede ocasionar una disminución brusca de π , indicando el colapso o ruptura de la película [1] [15, 17].

Tal y como se muestra en la Figura 3, pueden ocurrir fases o estado transicionales (LE/G, I) que marcan el cambio en la estructuración molecular a medida que las interacciones intermoleculares dominantes se van modificando.

Cabe resaltar que isoterma como la mostrada en la Figura 3 son típicas de ácidos carboxílicos de cadena larga, en las que se aprecia claramente los diferentes estados de la película superficial. No obstante, las isotermas de sistemas complejos (tal es el caso de las fracciones petroleras) normalmente no muestran todos los estados e

incluso la diferenciación entre los estados presentes no es clara; esto ocurre en sistemas con una amplia distribución de pesos moleculares, como la fracción *asfaltenos* del petróleo [18].

2.4. Compresibilidad de la Monocapa

Es un parámetro de suma importancia que se relaciona con la variación de la actividad superficial (interfacial) del anfífilo en la monocapa en función del cambio de área superficial (interfacial), de tal manera que para ciertas aplicaciones se toma la compresibilidad (C^S) como una medida de la “rigidez” de la monocapa [19]. Matemáticamente se tiene [11]:

$$C^S = \frac{-1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right) \quad (5)$$

Generalmente, la pendiente de la isoterma $\left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)$ se toma en la región o estado cuya compresibilidad se desea analizar y el área molecular (A) constituye el área que se lee en el corte con el eje de las abscisas de la extrapolación de la región considerada para $\pi = 0$. En las isotermas de las películas de Langmuir de asfaltenos y otras fracciones petroleras, se toma como referencia la compresibilidad del estado de líquido condensado [20].

3. Asfaltenos

La fracción *asfaltenos* es la más pesada y polar del petróleo, cuya definición operacional se basa en su solubilidad. Los asfaltenos son insolubles en hidrocarburos no polares, tales como el n -heptano y el n -pentano, y solubles en hidrocarburos aromáticos como el tolueno, benceno y la piridina [21, 22, 23]. La estabilización de dispersiones multifásicas por parte de los asfaltenos responde a la formación de una película interfacial de alta resistencia mecánica que envuelve los fragmentos de fase dispersa (gotas o burbujas) y que retarda la coalescencia (emulsiones) y el colapso (espumas) de tales dispersiones [5, 24]. Por tal motivo, el estudio de las películas asfálticas es de vital importancia en el conocimiento de los factores que afectan la estabilidad de las dispersiones petroleras

y en consecuencia en el diseño de estrategias para su mitigación y tratamiento; la técnica de la Bandeja de Langmuir constituye una herramienta de gran valía que aporta información sobre la naturaleza y compresibilidad de las películas de asfaltenos y otras fracciones de petróleo en interfaces aire – agua y agua – aceite.

4. Isotermas presión superficial versus área de películas de asfaltenos

4.1. Isotermas en la Interface Aire – Agua

Al comprimir la película de asfaltenos en la interfase aire – agua, se aprecian las fases: gas (I), líquido expandido (II) y líquido condensado (III) y una especie de plegamiento (IV), como se muestra en la Figura 4 [25, 26].

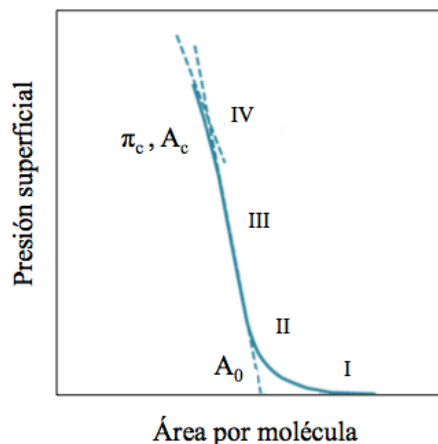


Figura 4: Isoterma presión superficial versus área molecular de asfaltenos del crudo Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco (modificado de la referencia [26]).

A muy baja compresión el área por molécula es grande y la película de asfaltenos se comporta como una fase gaseosa de dos dimensiones, donde las moléculas están muy separadas y presentan interacciones insignificantes unas con otras, estando orientadas al azar en la interfase. En esta etapa la energía libre y la tensión superficial de la fase acuosa (soporte) permanece sin alterar, por lo que no hay variación en la presión superficial de la película [18, 20, 27]. Cuando se comprime la

película, se reduce el área por molécula y éstas se acercan más y comienzan a interactuar unas con otras, creando una fase líquida expandida. La película tiene una compresibilidad baja y se presenta un aumento de la presión superficial y un cambio en la pendiente de la curva de la isoterma $\pi - A$, que se debe posiblemente a las interacciones entre las partes rígidas de los hidrocarburos aromáticos de los asfaltenos, los grupos polares están probablemente muy lejos para que interactúen. Las moléculas de asfaltenos se encuentran en la interfase con el anillo policíclico en posición casi paralela a la superficie del agua y a medida que aumenta la compresión sus cadenas laterales de alquilo se ubican verticalmente sobre la superficie del agua [18, 27, 28].

Al incrementar la compresión, las moléculas de asfaltenos se empaquetan estrechamente y sus cadenas laterales alifáticas se orientan ordenadamente y paralelamente unas respecto a las otras, conduciendo a una fase líquida condensada. Cuando el área por molécula se reduce más, hasta un valor de área crítica, la película de asfaltenos comienza a plegarse hacia arriba y probablemente se origina una nueva fase tridimensional a un valor crítico de presión superficial, en este punto la isoterma $\pi - A$ tiene un cambio sutil de pendiente y la presión superficial aumenta lentamente. Por encima de la presión superficial crítica (π_c) no se observa la fuerte reducción de la presión superficial debida al colapso abrupto de la película. Esto se ha observado en las monocapas de anfífilos típicos y sugiere que las moléculas de asfaltenos están enredadas, formando una película elástica en la interfase. Sin embargo, se forman betas de color marrón cerca de los bordes interiores de las dos barreras de compresión, cuya aparición es una indicación del colapso de la película y de que algunas moléculas de asfaltenos pasan a formar una fase tridimensional [18, 20, 25, 26, 28, 29]. En las isotermas no se observan transiciones de fases, debido a que los asfaltenos están compuestos por una mezcla de especies de distintos pesos moleculares, cada una con diferentes zonas de transición [18, 20, 25, 26, 29, 30].

En la interfase aire – agua, la forma de las isotermas de las películas de los asfaltenos y

sus fracciones de alto y bajo peso molecular son similares, con pendientes casi idénticas en la región de líquido condensado. A mayor peso molecular de los asfaltenos, los valores de la presión superficial crítica y el área molecular se incrementa y la película es más expandida [18]. La película de asfaltenos en la interfase aceite – agua, se comporta de manera diferente que en la interfase aire – agua. Parece que el heptol (usado como fase aceite) con una fracción alta de tolueno, proporciona un entorno más favorable, para que los asfaltenos se vuelvan más flexibles y compresibles. Los estados de las películas son mucho más difíciles de identificar en la interfase agua – heptol, lo que sugiere que la monocapa es más fluida. Cuando la presión interfacial es inferior a la crítica, la isoterma obtenida en la interfase agua – heptol es más expandida que en la interfase aire – agua y el valor de la presión interfacial crítica aumenta al incrementar la fracción de heptano en el heptol [29, 31]. Los experimentos de dilución o lavado de una película de asfaltenos en una interfase agua – aceite permiten estudiar el grado de adsorción de las moléculas en la interfase. La película de asfaltenos permanece en la interfase y los asfaltenos no migran de la película a la fase oleosa o acuosa, por lo tanto, se adsorben irreversiblemente en la interfase, lo cual se debe a que las partes hidrofílicas de los asfaltenos se unen con moléculas de agua, formando una interfase estructurada que es insoluble en cualquiera de las fases; al parecer la composición química de los asfaltenos en la interfase cambia a través de la unión o reacción con el agua. Además, las interacciones laterales que incluyen fuerzas de Van der Waals entre las moléculas de asfalto son responsables de la estabilización de los agregados y son importantes para mantener la película irreversiblemente adsorbida en la interfase. La naturaleza irreversible de la película de asfaltenos en la interfase puede ser responsable de la estabilización de las emulsiones W/O [32, 30, 33, 34].

Al realizar ciclos de compresión – expansión sucesivos a las películas de asfaltenos, las isotermas obtenidas son muy diferentes y se evidencian cambios irreversibles en las películas, lo que indica

un alto grado de histéresis. Durante la primera compresión de la película, se forman estructuras asociadas o agregados y cuando se descomprime la película, las moléculas de asfalto en la interfase no se relajan de nuevo a su estado original, lo que demuestra que la película de asfaltenos es rígida. El grado de histéresis aumenta con la presión superficial y con el número de ciclos de compresión – expansión [18, 20, 28, 35].

Los asfaltenos pueden agruparse en dos fracciones estructuralmente semejantes, pero que tienen diferencias en la solubilidad. La fracción A1 es poco soluble en compuestos aromáticos y la fracción A2 presenta alta solubilidad en los mismos. La fracción A1 es más pequeña, esto se debe a que en la molécula los núcleos policíclicos están unidos por anillos que le restan movilidad y flexibilidad, en la molécula de A2 están enlazados por cadenas alifáticas flexibles, ocupando más espacio. En base a la solubilidad de ambas fracciones y la del asfalto, se ha propuesto un modelo hipotético de un coloide formado por las fracciones de asfaltenos, donde la médula está ocupada por A1 y la periferia por A2, rodeando a A1 y permitiendo la estabilidad y dispersión [36, 37, 38, 39]. En la Figura 5, se muestra una estructura propuesta para las moléculas de asfaltenos.

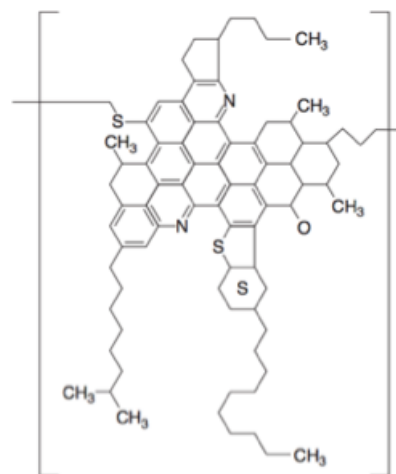


Figura 5: Estructura propuesta para las moléculas de asfaltenos (tomada de la referencia [40]).

En la Figura 6, se presentan los modelos moleculares para las fracciones A1 y A2 de los

asfaltenos.

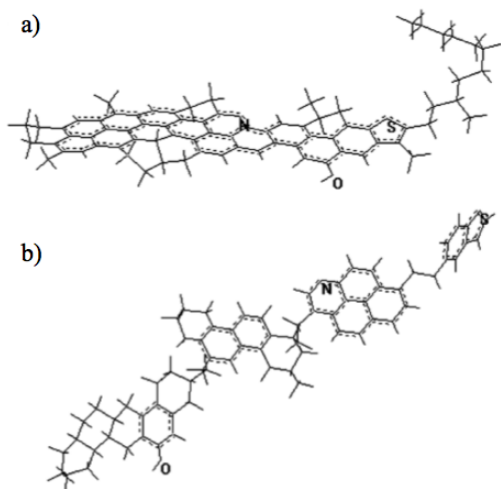


Figura 6: Modelos moleculares para las fracciones de asfaltenos a) fracción A1, b) fracción A2 (Tomada de la referencia [37]).

En estudios efectuados a las fracciones A1 y A2 del asfalteno del crudo Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco (compuesto por 60 % de A1 y 40 % de A2 antes de su fraccionamiento), se encontró que la película de A1 es mucho menos compresible que la del asfalteno y A2, esto demuestra que el asfalteno se comporta de manera semejante que A2, la cual solapa el comportamiento de A1 [39]. En la Figura 7, se muestran de manera esquemática las isotermas para el asfalteno y las fracciones A1 y A2.

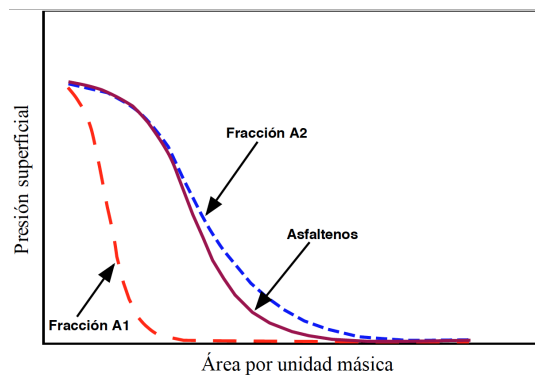


Figura 7: Isotermas presión superficial versus área de las fracciones A1 y A2 de los asfaltenos.

4.2. Influencia de distintos parámetros sobre las isotermas presión superficial versus área de películas de asfaltenos

4.2.1. Naturaleza y aromaticidad del disolvente

Las isotermas presión superficial – área y la espectroscopia UV – visible de películas de asfaltenos en la interfase aire – agua usando diferentes disolventes, indican que los nanoagregados se esparcen sobre la superficie del agua y la compresión de la película conduce a la formación de agregados más grandes, cuyo tamaño depende del solvente utilizado. La similitud de estos agregados en diferentes disolventes sugiere que su formación es una propiedad intrínseca de los asfaltenos y está probablemente relacionada con su estructura molecular [35, 41]. Igualmente, el estudio mediante microscopía de fuerza atómica de las películas de Langmuir – Blodgett formadas al transferir las películas interfaciales sobre un sustrato sólido, revelan la existencia de nanoagregados sobre la superficie del agua que coexisten con grandes agregados formados durante la compresión [33, 35]. La formación de estructuras de asociación con un área reducida por molécula, es la razón por la cual el área molecular de los asfaltenos no corresponde al tamaño esperado [27, 28]. El tamaño de los agregados de asfaltenos es mayor cuando disminuye la aromaticidad del disolvente. Empleando tolueno se obtiene una mejor dispersión por la presencia de los grupos polares en el disolvente aromático, que actúan como aceptores débiles de enlaces de hidrógeno, lo que facilita la disolución de los asfaltenos, las moléculas permanecen como monómeros y no forman agregados y se requiere una menor cantidad de asfaltenos para formar la película [27, 42, 43]. La actividad interfacial de una molécula de asfalteno está inversamente relacionada con la solubilidad. Los asfaltenos cercanos a su punto de precipitación se adsorben más fuertemente en una interfase que los asfaltenos completamente solubles y por lo tanto, son más difíciles de desplazar de una interfase y más propensos a estabilizar una emulsión, ya que forman una red de agregados reticulados. La capacidad de los asfaltenos de estabilizar las emulsiones W/O, se puede reducir pero no eliminar al modificar la naturaleza del

disolvente [42, 43, 44]. Los experimentos de la Bandeja de Langmuir han revelado que la naturaleza y la aromaticidad del medio crudo es un factor primordial en el estado y la rigidez de las películas de asfaltenos. Con el incremento de la aromaticidad del disolvente, se reduce la actividad interfacial de los asfaltenos. Así, tanto la presión superficial que puede alcanzarse como la rigidez de la película disminuyen y se hacen más compresibles y el área por molécula aumenta [32, 45]. Los estudios realizados en la interfase aire – agua a las películas de asfaltenos del crudo Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco, empleando distintos disolventes, mostraron que la compresibilidad de las películas y el área por molécula son mayores al utilizar tolueno como solvente que al emplear benceno y ciclohexano. Las películas formadas con ciclohexano son más rígidas, ya que la solubilidad de los asfaltenos es relativamente baja y se forman agregados de mayor tamaño. Las películas de asfaltenos se hacen más flexibles a medida que disminuye el contenido de heptano en el heptol [45]. En la Figura 8, se representa el comportamiento esperado para las isoterms de los asfaltenos al incrementar la aromaticidad del disolvente.

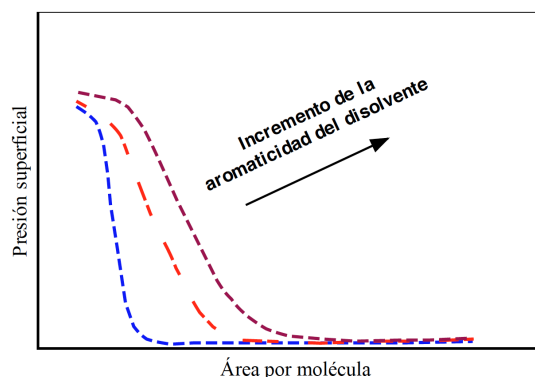


Figura 8: Isoterms presión superficial versus área molecular de los asfaltenos, variando la naturaleza del solvente.

4.2.2. Concentración superficial inicial

Las isoterms $\pi - A$ presentan el mismo comportamiento independientemente de la cantidad colocada de asfaltenos sobre la fase soporte para formar las películas. Sin embargo, a medida que la

cantidad de material se incrementa, las isoterms se desplazan hacia menores áreas específicas y la presión superficial aumenta para un área dada, lo que indica la presencia de más moléculas tensoactivas en la interfase. El estudio de las películas de asfaltenos formadas en la interfase agua – aceite, ha permitido demostrar que una vez que la interfase está completamente cubierta, el material sobrante permanece en la fase oleosa, ya que si se separa y analiza esta fase, se evidencia que hay actividad interfacial debido a la presencia de moléculas de asfaltenos que no migraron a la interfase, por lo tanto, el aumento de la concentración no conduce a un cambio en la hidrofobicidad, la morfología y el espesor de la película [18, 20, 27, 33].

4.2.3. Temperatura

En las monocapas de moléculas anfífilas típicas, el aumento de la temperatura ocasiona una expansión de la isoterma correspondiente, esto es debido a la mayor movilidad de las cadenas de alquilo con la temperatura, lo que produce una reducción de las fuerzas atractivas de Van der Waals. A presiones superficiales bajas, las isoterms de las películas de asfaltenos parecen regirse por este efecto, ya que se obtiene la tendencia esperada de mayores valores de área molecular a medida que se incrementa la temperatura. Cuando la película se comprime a presiones superficiales elevadas, a medida que aumenta la temperatura, las isoterms son desplazadas hacia valores de menores áreas específicas; a temperaturas altas, las cadenas hidrófobas de las moléculas de asfaltenos presentan una mayor flexibilidad, permitiendo de este modo una disposición intermolecular más densamente empaquetada que reduciría el área molecular correspondiente, y las películas son más compresibles [18, 20, 28].

4.2.4. pH de la Fase Soporte

El pH influye sobre la ionización de los grupos polares, lo cual podría causar la condensación de la película debido a la formación de sales. Sin embargo, las variaciones del pH de la fase soporte acuosa no afectan a las isoterms de las películas de asfaltenos, lo que sugiere que las interacciones

de los anillos poli – aromáticos y de las cadenas laterales alquilo dominan a las interacciones de los grupos ionizados de la parte hidrofílica de las moléculas y pueden ser las responsables del empaquetamiento de las películas [18, 20].

4.2.5. Adición de surfactantes. Aplicación en la deshidratación de crudo

Las propiedades de las películas de asfaltenos pueden alterarse con la adición de demulsificantes químicos, que son a su vez surfactantes hidrofílicos. El estudio de las isothermas de Langmuir de mezclas de asfaltenos con diferentes surfactantes, aporta información acerca de la estructura de las películas interfaciales y su estabilidad en procesos de importancia industrial como la demulsificación [25, 26, 46].

Las isothermas presentan las zonas correspondientes a las fases gas, líquido expandido, líquido condensado y cuando el área molecular es pequeña se produce el plegamiento de la película, similar a lo que ocurre en las isothermas de los asfaltenos. No se observan zonas de transición de fases, ni colapsos abruptos. Por encima de la presión superficial crítica, las películas siguen siendo compresibles y la presión superficial aumenta levemente, lo que sugiere que son elásticas. La presión superficial crítica de la película depende de la composición de la mezcla [25, 26, 29].

Con la adición de demulsificante a los asfaltenos en las interfases agua – aire y agua – aceite, se obtienen valores más altos de área crítica y de área molecular, la película se vuelve menos rígida y la compresibilidad aumenta. La compresibilidad de la película puede alterarse como consecuencia de la modificación del tamaño de los agregados y la formación de agregados mixtos, causada por interacciones de tipo Van der Waals y ácido – base entre los grupos funcionales presentes en los asfaltenos y el surfactante. La presencia del surfactante en la película de asfaltenos, genera una estructura menos compacta, con algunas regiones sin película asfáltica y se originan películas menos rígidas, disminuyendo así su capacidad de estabilizar emulsiones de agua en crudo, lo que favorece la demulsificación [25, 26, 29, 46, 47].

La disminución de la rigidez de la película también puede deberse a que los aditivos químicos restringen la formación de una película de asfaltenos en la interfase, debido a una adsorción más extensa de los surfactantes en comparación con los asfaltenos o a que dispersan a los asfaltenos en la fase oleosa. Esta variación en la rigidez de la película se observa con la adición de algunos demulsificantes de alto peso molecular y de resinas. La tasa de relajación aumenta significativamente con el incremento del peso molecular, lo que resulta en un drenaje más rápido de la película inter – gota y en consecuencia la velocidad de la coalescencia de las gotas de agua aumenta. Se ha demostrado que los demulsificantes altamente hidrófilos son menos adecuados para desestabilizar las emulsiones W/O, debido a una cinética de relajación más lenta [46, 47].

La Figura 9, muestra las isothermas para películas formadas por mezclas de ácido esteárico (ACES) y asfaltenos del crudo Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco en diferentes relaciones molares (Asfaltenos : ACES). Todas las películas de las mezclas exhiben mayor compresibilidad que las sustancias individualmente [25, 26]. En este caso, a pesar de que el ácido no es un surfactante, es un anfífilo cuyas interacciones con los asfaltenos en la interfase aire – agua arrojan una información importante y en cierto modo análoga a lo que ocurre en mezclas asfaltenos – demulsificante.

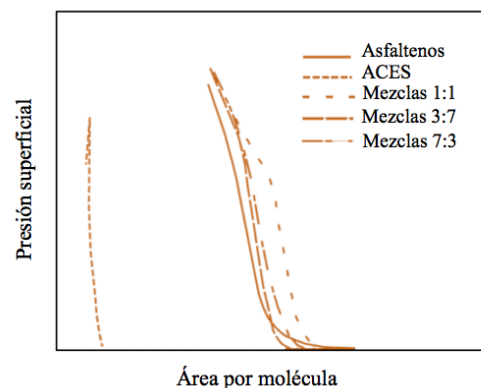


Figura 9: Isothermas presión superficial versus área molecular de la mezcla asfaltenos - ACES (ácido esteárico) en la interfase aire - agua (modificado de la referencia [26]).

La compresibilidad de la película está influenciada por la proporción empleada de la mezcla de asfaltenos y surfactante y la naturaleza del surfactante. En algunos casos cuando se utiliza un alto contenido de surfactante, se generan películas menos compresibles que las formadas por los asfaltenos puros, el área crítica y el área molecular son menores y la presión superficial crítica es mayor, por lo tanto, las películas son más rígidas. En consecuencia, el demulsificante debe emplearse en el petróleo sólo en determinadas concentraciones, ya que su sobredosisificación puede ocasionar un efecto indeseado, disminuyendo su compresibilidad y causando un aumento de la estabilidad de las emulsiones [25, 26, 29, 45]. La adsorción del demulsificante en la interfase crudo – agua y la disminución de la tensión interfacial es una condición necesaria, pero no suficiente para que sea eficiente. La eficiencia de un demulsificante depende de la influencia que tiene sobre la rigidez y estabilidad de la película interfacial, así como de su capacidad para difundirse rápidamente a través del fluido para llegar a la interfase en las emulsiones W/O y lograr alcanzar su concentración efectiva, lo cual constituye una etapa crítica del proceso de deshidratación de crudo [46, 47].

4.2.6. Adición de alcohol

La presencia de moléculas de alcohol (2-propanol) en la película, debilita las interacciones entre las moléculas de asfaltenos y ocasiona un rearrreglo de las moléculas en la interfase, formándose agregados más grandes y una película interfacial menos rígida, lo que contribuye a desestabilizar las emulsiones W/O [30].

4.2.7. Isotermas presión superficial versus área de películas de otras fracciones de petróleo

Las resinas presentan un grado de asociación menor que el de los asfaltenos, debido a que sus interacciones moleculares son más débiles y la aromaticidad del disolvente solo produce pequeños cambios en sus estructuras de asociación. Las moléculas se empaquetan en áreas muy pequeñas y las películas formadas en la interfase aire – agua, son mucho más compresibles a altas presiones superficiales que las películas de

asfaltenos. A medida que se incrementa la presión superficial, las moléculas de resinas interactúan más entre ellas y puede ocurrir la formación de una multicapa [32, 20, 46, 33]. Las resinas no pueden estabilizar las emulsiones W/O porque las películas formadas no son suficientemente rígidas para evitar la coalescencia. Sin embargo, conocer las interacciones de los asfaltenos con las resinas es crucial para entender la estabilidad y rigidez de las películas interfaciales. La presencia de resinas reduce la adsorción de los asfaltenos y aumenta la compresibilidad de la película, lo que resulta en una menor rigidez [27, 33, 46].

Las moléculas de maltenos (mezcla de las fracciones Saturados, Aromáticos y Resinas) se empaquetan en áreas muy pequeñas sin alcanzar un estado condensado. Sus películas presentan la más alta compresibilidad (menor rigidez), el área por molécula más pequeña y forman multicapas al incrementar la presión superficial. Los maltenos muestran poca histéresis, posiblemente porque éstos tienen la más alta flexibilidad y sus películas después de la expansión pueden prácticamente recuperar su estado inicial [32, 20].

Las películas interfaciales del bitumen y los asfaltenos tienen características semejantes, lo que indica que en la interfase están presentes moléculas de naturaleza similar. La isoterma de una película de bitumen exhibe una presión superficial para un área de bandeja dada más alta que las películas de asfaltenos, este comportamiento se debe a la existencia de moléculas interfacialmente activas adicionales como las resinas. Las películas de bitumen se hacen más compresibles a medida que aumenta la aromaticidad del disolvente, presentan una gran histéresis y tienen un área por molécula intermedia entre los maltenos y los asfaltenos, debido a que la presencia de los maltenos probablemente impide la formación de grandes agregados de asfaltenos. El bitumen desasfaltado no genera películas interfaciales rígidas que formen emulsiones W/O estables [32, 20, 33].

5. Consideraciones Finales

La estabilidad de las dispersiones multifásicas (emulsiones y espumas) que se encuentran

en diversos procesos industriales depende de la formación y características de películas de tensoactivos en diferentes interfases. En la industria petrolera, buena parte de los problemas asociados a la producción y transformación de hidrocarburos involucran interfases líquido – líquido y líquido – gas generadas de manera natural o como producto de la aplicación de tecnologías y métodos de extracción.

La Bandeja de Langmuir es una técnica experimental que permite determinar las características de las películas formadas por los asfaltenos, las resinas y demás sustancias interfacialmente activas del crudo en diferentes interfases. Así mismo, es una herramienta para analizar el efecto de distintas variables sobre la rigidez de tales películas, lo que a su vez contribuye a establecer la función de estos compuestos en la persistencia de las emulsiones de agua en aceite (W/O), y así encontrar soluciones para evitar su formación o para inducir su ruptura a través de métodos físicos y químicos, reduciendo los costos de producción y refinación del petróleo.

6. Referencias

- [1] Raj Rajagopalan and Paul C Hiemenz. *Principles of colloid and surface chemistry*. Marcel Dekker, 1997.
- [2] Regine Klitzing and Hans-Joachim Müller. Film stability control. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7(1-2):42–49, 2002.
- [3] A. Saniere. Definitions and specificities. In Huc Alain-Yves, editor, *Heavy Crude Oils From Geology to Upgrading and Overview*, chapter 2. Editions Technip, 2011.
- [4] V. H. Smith. Crude oil emulsions. In Howard B. Bradley, editor, *Petroleum Engineering Handbook*, chapter 19. Society of Petroleum Engineers, 1992.
- [5] Spiecker M. Kilpatrick P. Asphaltene emulsions. In J. Sjoblom, editor, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, chapter 30. Marcel Dekker, 2001.
- [6] H. W. Yarranton, D. M. Sztukowski, and P. Urrutia. Effect of interfacial rheology on model emulsion coalescence: I interfacial rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1):246–252, 2007.
- [7] H. W. Yarranton, P. Urrutia, and D. M. Sztukowski. Effect of interfacial rheology on model emulsion coalescence: II emulsion coalescence. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1):253–259, 2007.
- [8] D Langevin, S Poteau, I Hénaut, and JF Argillier. Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5):511–521, 2004.
- [9] Sunil Lalchand Kokal. Crude oil emulsions: A state-of-the-art review. *SPE Production & facilities*, 20(01):5–13, 2005.
- [10] K. S. Birdi. *Lipid and Biopolymer Monolayers at Liquid Interfaces*. Springer Science + Business Media, 1989.
- [11] G. L. Gaines. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Interscience Publishers, 1966.
- [12] P. Becher. *Emulsiones, teoría y práctica*. Blume, 1^{ra} edition, 1972.
- [13] Gennes P. G. De, F. Brochard-Wyart, and D. Quere. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, 2004.
- [14] KSV INSTRUMENTS LTD., Helsinki, Finland. *Langmuir and Langmuir-Blodgett Films. WHAT and HOW?* Application Note #107.
- [15] Drew Myers. *Surfaces, interfaces, and colloids*. Wiley-VCH, 2^{da} edition, 1999.
- [16] Patrycja Dynarowicz-Łątka, Anantharaman Dhana-balan, and Osvaldo N Oliveira Jr. Modern physicochemical research on langmuir monolayers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 91(2):221–293, 2001.
- [17] K. S. Birdi. *Surface and colloid chemistry. Principles and applications*. CRC press, 2010.
- [18] Li Yan Zhang, Steven Lawrence, Zhenghe Xu, and Jacob H Masliyah. Studies of athabasca asphaltene langmuir films at air–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(1):128–140, 2003.
- [19] Marit-Helen Ese. Compressibilities and excess surface areas of mixed asphaltene/resin monolayers. influence of demulsifiers. *Journal of dispersion science and technology*, 20(7):1849–1859, 1999.
- [20] M. Elena Díaz, Francisco J. Montes, and Miguel A. Galán. Langmuir films of bitumen and its fractions extracted from oil shales (Puertollano, Spain). *Energy & Fuels*, 21(6):3455–3461, 2007.
- [21] Robert B. Long. *The Concept of Asphaltenes*, chapter 2, pages 17–27. 1981.
- [22] J. G. Speight. Petroleum asphaltenes. part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum: Pipeline transportation of heavy oils. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5):467–477, 2004.
- [23] J. Speight. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press, 2010.
- [24] Imtiaz Adil and Brij B. Maini. Role of asphaltenes in foamy oil flow. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 46(4):18–23, 2007.
- [25] A. Rangel. Estudio de las películas de asfaltenos en la interfase aire – agua. Efecto de la adición de moléculas tensoactivas. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2009.
- [26] J. Delgado, Juan C. Pereirac, Andreina Rangela, Franklin Salazara, Mairis Guevaraa, Ana Forgiarinia, and Johnny Bullóna. Efecto de la adición de moléculas anfífilas sobre las propiedades de la película de

- asfaltenos en la interfase aire-agua. *Revista Ingenieria UC*, 19(2):16–24, 2012.
- [27] M-H Ese, X Yang, and J Sjöblom. Film forming properties of asphaltenes and resins. a comparative langmuir–blodgett study of crude oils from north sea, european continent and venezuela. *Colloid and Polymer Science*, 276(9):800–809, 1998.
- [28] M. D. Lobato, J. M. Pedrosa, A. R. Hortal, B. Martinez-Haya, R. Lebron-Aguilar, and S. Lago. Characterization and langmuir film properties of asphaltenes extracted from Arabian light crude oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 298(1-2):72–79, 2007.
- [29] Li Yan Zhang, Zhenghe Xu, and Jacob H Masliyah. Langmuir and Langmuir- Blodgett films of mixed asphaltene and a demulsifier. *Langmuir*, 19(23):9730–9741, 2003.
- [30] Li Yan Zhang, Robert Lopetinsky, Zhenghe Xu, and Jacob H Masliyah. Asphaltene monolayers at a toluene/water interface. *Energy & Fuels*, 4(19):1330–1336, 2005.
- [31] Jianjun Liu, Liyan Zhang, Zhenghe Xu, and Jacob Masliyah. Colloidal interactions between asphaltene surfaces in aqueous solutions. *Langmuir*, 22(4):1485–1492, 2006.
- [32] Alla Solovyev, Li Yan Zhang, Zhenghe Xu, and Jacob H. Masliyah. Langmuir films of bitumen at oil/water interfaces. *Energy & Fuels*, 20(4):1572–1578, 2006.
- [33] M. Sharath Chandra, Zhenghe Xu, and Jacob H. Masliyah. Interfacial films adsorbed from bitumen in toluene solution at a toluene- water interface: A Langmuir and Langmuir- Blodgett film approach. *Energy & Fuels*, 22(3):1784–1791, 2008.
- [34] Li Yan Zhang, Patrick Breen, Zhenghe Xu, and Jacob H. Masliyah. Asphaltene films at a toluene/water interface. *Energy & Fuels*, 21(1):274–285, 2007.
- [35] J. Orbulescu, O. C. Mullins, and R. M. Leblanc. Surface chemistry and spectroscopy of UG8 asphaltene langmuir film, part 2. *Langmuir*, 26(19):15265–15271, 2010.
- [36] Luis B. Gutiérrez, María A. Ranaudo, Bernardo Méndez, and Sócrates Acevedo. Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. a method for structural studies and stability of asphaltene colloids. *Energy & Fuels*, 15(3):624–628, 2001.
- [37] Sócrates Acevedo, Optalí Escobar, Lorenzo Echevarria, Luis B. Gutiérrez, and Bernardo Méndez. Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility. *Energy & Fuels*, 18(2):305–311, 2004.
- [38] Sócrates Acevedo, Alexandra Castro, Edgardo Vásquez, Francia Marcano, and María A. Ranaudo. Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions a1 and a2. *Energy & Fuels*, 24(11):5921–5933, 2010.
- [39] E. Mozes. Estudio de las películas de las fracciones A1 y A2 de asfaltenos en la interfase aire-agua. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2011.
- [40] James G. Speight. *Asphaltenes in Crude Oil and Bitumen: Structure and Dispersion*, chapter 8, pages 377–401. American Chemical Society, 1996.
- [41] Jhony Orbulescu, Oliver C. Mullins, and Roger M. Leblanc. Surface chemistry and spectroscopy of UG8 asphaltene Langmuir film, part 1. *Langmuir*, 26(19):15257–15264, 2010.
- [42] Joseph D. McLean and Peter K. Kilpatrick. Effects of asphaltene aggregation in model heptane–toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196(1):23–34, 1997.
- [43] Joseph D McLean and Peter K Kilpatrick. Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189(2):242–253, 1997.
- [44] Harvey W. Yarranton, Hisham Hussein, and Jacob H. Masliyah. Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 228(1):52–63, 2000.
- [45] M. Dagert. Efecto de la adición de moléculas tensioactivas y de la naturaleza del solvente sobre interfases aire-agua estabilizadas por asfaltenos. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2012.
- [46] Marit-Helen Ese, Laurence Galet, Daniele Clause, and Johan Sjöblom. Properties of langmuir surface and interfacial films built up by asphaltenes and resins: influence of chemical demulsifiers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 220(2):293–301, 1999.
- [47] Y. Tatá. Ruptura química de emulsiones W/O estabilizadas por asfaltenos. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2012.

Breve reseña de los autores

Yasmin Tatá: Ingeniero Químico. Profesor Instructor de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes. Investigadora adscrita al Laboratorio FIRP-ULA. yasmint@ula.ve

Franklin Salazar: Ingeniero Químico, MSc, estudiante del Doctorado en Ciencias Aplicadas de la Facultad de Ingeniería ULA. Profesor Agregado de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes, Investigador adscrito al Laboratorio FIRP. ULA. fsalazar@ula.ve

Ana Forgiarini: Ing. Químico. Doctorado. Profesora Titular de la Escuela Básica de Ingeniería, Universidad de Los Andes. Directora Adjunta del Lab FIRP-ULA. anafor@ula.ve

José Gregorio Delgado Linares. Ingeniero Químico, Doctorado en Ciencias Aplicadas. Profesor Asociado de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes. Investigador adscrito al Laboratorio FIRP-ULA. Profesor invitado en el Centro de Hidratos de gas, Escuela de Minas, Colorado. Estados Unidos. josedel@ula.ve

Johnny Bullón: Ingeniero Químico, Doctorado en Procesos de Separación, Profesor Titular de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes. Director del Laboratorio FIRP-ULA. jbullon@ula.ve

Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (Lab FIRP-ULA), es un laboratorio de investigación y desarrollo de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes. Fundado por el Prof. Jean Louis Salager en 1978. Entre sus líneas de investigación están el estudio de los surfactantes y aplicaciones, micro, macro y nanoemulsiones, sistemas dispersos en general, deshidratación de crudo, transporte emulsionado, recuperación mejorada de petróleo, ligninas y derivados, nuevos surfactantes, procesos de separación mediante membranas. www.firp.ula.ve