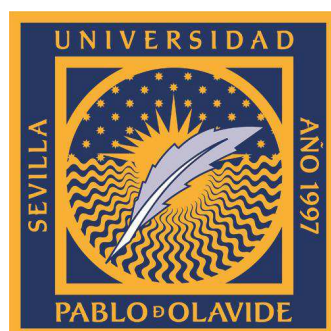


**UNIVERSIDAD PABLO DE OLAVIDE**

**DEPARTAMENTO DE SISTEMAS FÍSICOS, QUÍMICOS Y  
NATURALES**

**ÁREA DE QUÍMICA-FÍSICA**



# **PROPIEDADES INTERFACIALES DE ASFALTENOS**

*Formación y caracterización de películas*

TESIS DOCTORAL

Marcos D. Lobato Frías

Sevilla 2015

# PROPIEDADES INTERFACIALES DE ASFALTENOS

*Formación y caracterización de películas*

Trabajo presentado para optar al grado de doctor por la  
Universidad Pablo de Olavide

Los directores,

Fdo: Santiago Lago Aranda  
Catedrático de Universidad del Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y  
Naturales de la Universidad Pablo de Olavide

Fdo: Jose María Pedrosa Poyato  
Profesor Titular del Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y  
Naturales de la Universidad Pablo de Olavide

El doctorando,

Fdo: Marcos Dionisio Lobato Frías  
Licenciado en Ciencias Ambientales

*A mis padres,*

## AGRADECIMIENTOS

Después de más de 12 años llega el momento de finalizar la tesis doctoral, algo que comencé con mucha ilusión pero que por circunstancias de la vida tuve que dejar aparcada durante varios años para luego retomarlo.

Quería dar las gracias en primer lugar a la Universidad Pablo de Olavide por apoyarme con una beca del Plan Propio de Investigación (PPI) allá por 2003. A su vez, quería agradecer al Ministerio de educación y Ciencia de España por su apoyo a través una beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU) que me permitió desarrollarme como científico.

Por otro lado quería agradecer a mis compañeros de tesis Elena, María, José Fernando, Ana, Paola y muchos que me dejó en el olvido, por hacer los días en la universidad más amenos y agradables. Suerte allá donde estéis.

Así mismo, quiero dar las gracias al Dr. Joham Sjöblm por su acogida en la Universidad de Trondheim y especialmente al Dr. Dietmar Möbius por enseñarme rincones maravillosos de Alemania y comportarse como un auténtico padre para mí durante mis meses en Göttingen.

A su vez quería agradecer a mi director de tesis Dr. Santiago Lago Aranda su apoyo y confianza en todos estos años. Aún recuerdo nuestra primera reunión donde me convenció de iniciar este largo viaje. Muchas gracias Santiago y mucha fuerza en estos momentos.

Como no, un rincón especial en este apartado es para Dr. Jose María Pedrosa Poyato, la persona que ha estado conmigo día tras día en esta aventura desde el inicio y sin la cual nada de esto hubiera sido posible. Gracias por los excelentes momentos que hemos pasado juntos y por las conversaciones tan interesantes que hemos tenido. Ha sido un auténtico placer trabajar con un investigador de tanto nivel y vivir todos estos momentos con la gran persona que hay detrás de él.

El agradecimiento más especial es para mi familia ya que son ellos los que me han hecho ser la persona que soy actualmente. Y como no, a los artífices de todo, MIS PADRES, aquellos que siendo humildes jornaleros antepusieron por encima de todas las cosas la educación de sus hijos.

Y como no a tí, Mónica, mi apoyo, mi compañera y la luz en mis días oscuros, aquella que hace que cada día merezca la pena vivirlo. Gracias por hacerme feliz.



**Indice**

OBJETIVOS GENERALES .....	1
---------------------------	---

RESUMEN.....	3
--------------	---

## CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Asfaltenos y su papel en las emulsiones crudo en agua .....	7
---	---

1.1.1. Composición de crudo.....	7
----------------------------------	---

1.1.2. Introducción histórica a los asfaltenos .....	13
--	----

1.1.3. Estructura química, peso molecular y agregación de asfaltenos de petróleo.....	15
--	----

1.1.4. Emulsiones crudo-agua y su estabilidad.....	19
--	----

1.1.5. Problemática industrial y ambiental relacionada con la presencia de asfaltenos en el crudo de petróleo .....	25
--	----

1.2 Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett .....	28
---	----

1.2.1. Marco histórico .....	28
------------------------------	----

1.2.2. Formación de películas de Langmui .....	29
--	----

1.2.3. Técnicas de caracterización de monocapas .....	33
---	----

1.2.4. Trasferencia de películas delgadas a sustratos sólidos (películas Langmuir-Blodgett) .....	39
--	----

1.2.5. Asfaltenos en las interfases aire-agua y líquido-líquido.....	49
--	----

## CAPITULO 2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiales .....	61
----------------------	----

2.1.1. Disolventes .....	61
--------------------------	----

2.1.2. Extracción general de asfaltenos .....	61
---	----

2.1.3. Extracción de fracciones de asfaltenos.....	63
--	----

2.1.4. Demulsificadores .....	63
-------------------------------	----

2.2 Métodos.....	64
------------------	----

2.2.1. Balanza de Langmuir.....	64
---------------------------------	----

2.2.2. Espectroscopia de absorción UV-Vis .....	66
---	----

2.2.3. Espectroscopia de reflexión UV-Vis .....	68
---	----

2.2.4. BAM (Microscopia de Angulo Brewster).....	70
--	----

2.2.5. Técnicas complementarias de caracterización .....	71
--	----

### CAPITULO 3. ASPHALTENE LANGMUIR AND LANGMUIR-BLODGETT FILMS

3.1	Introduction.....	77
3.2	Materials and methods .....	80
3.3	Results and discussion.....	83
3.3.1.	Molecular Weight Distribution.....	83
3.3.2.	Surface Pressure-Area isotherms .....	84
3.3.3.	Compression-Decompression cycles .....	88
3.3.4.	Brewster Angle Microscopy.....	90
3.3.5.	Reflection spectroscopy at the air-water interface .....	94
3.3.6.	Stability curves.....	100
3.3.7.	Effect of temperature on $\pi$ -A isotherms .....	101
3.3.8.	Conclusions .....	102

### CAPITULO 4. INTERFACIAL BEHAVIOR OF ASPHALTENE FRACTIONS

4.1	Introduction.....	109
4.2	Materials and methods .....	111
4.3	Results and discussion.....	112
4.3.1.	Langmuir experiments at the air-water interface .....	112
4.3.2.	Interfacial behavior of the asphaltenes at the liquid-liquid interface .....	115
4.3.3.	Hysteresis cycles.....	119
4.3.4.	Stability curves.....	120
4.3.5.	BAM images .....	121
4.4	Conclusions .....	123

### CAPITULO 5. ASPHALTENE FILMS DEPOSITED ON SOLID SURFACES FROM AIR-WATER INTERFACE

5.1	Introduction.....	130
5.2	Materials and methods .....	131
5.3	Results and discussion.....	132
5.3.1.	Surface pressure-area isotherms of asphaltenes at the air-water interface .....	132
5.3.2.	BAM images at the air-water interfaces .....	134
5.3.3.	Images on solid surfaces from microscopy techniques.....	135
5.3.4.	Laser desorption/ionization time of flight mass spectroscopy (LDI-TOLFMS).....	138
5.4	Conclusions .....	139

## CAPITULO 6. EFFECT OF BLOCK COPOLYMER DEMULSIFIERS ON LANGMUIR FILMS OF HEAVY AND LIGHT CRUDE OIL ASPHALTENES

6.1	Introduction.....	143
6.2	Materials and methods .....	145
6.3	Results and discussion.....	147
6.3.1.	Asphaltenes at the air-water interface.....	147
6.3.1.1.	Surface pressure-area isotherms.....	147
6.3.1.2.	Stability curves .....	150
6.3.1.3.	Hysteresis cycles .....	151
6.3.2.	Asphaltenes at the liquid-liquid interface.....	152
6.3.2.1.	Interfacial pressure-area isotherms .....	152
6.3.2.2.	Hysteresis cycles .....	153
6.3.3.	Effect of demulsifiers at the air-water interfaces .....	154
6.3.4.	Effect of demulsifiers at the liquid-liquid interfaces .....	158
6.3.5.	BAM images .....	160
6.4	Conclusions.....	165
	DISCUSION CONJUNTA .....	170
	CONCLUSIONES.....	173
	ANEXO.....	175

## Objetivos generales

Los objetivos principales perseguidos por esta tesis son los siguientes:

- Obtención de asfaltenos purificados y sus fracciones a partir de crudo de petróleo usando técnicas de centrifugado.
- Determinación de pesos moleculares de asfaltenos procedentes de distintos orígenes usando distintos procesos y técnicas.
- Estudio pormenorizado de las propiedades interfaciales de los asfaltenos en distintas interfases, aportando información muy interesante para entender su efecto en la estabilidad de las emulsiones crudo en agua.
- Visualización de películas depositadas de asfaltenos con distintas técnicas y caracterización óptica in-situ en estados de mayor o menor agregación.
- Proporcionar nuevos datos sobre la dinámica de asociación y los distintos estados de agregación de los asfaltenos en disolución y en las interfases estudiadas, para de esta manera aclarar la existencia o no de asfaltenos en estado monomérico.
- Probar la eficacia de distintos compuestos (Demulsificadores) en la tarea de desestabilizar películas de asfaltenos en las interfases, y así poder utilizar dichos compuestos en la remediación de los distintos problemas ambientales e industriales que provocan.

## Resumen

Se conoce que los asfaltenos juegan un papel importante en la estabilización y desestabilización de las emulsiones agua en petróleo. Ello es en gran parte debido a sus propiedades interfaciales. Un conocimiento exhaustivo de los mismos, desde el punto de vista de su composición, estructura, peso molecular, capacidad para la formación de películas en las interfases aire-líquido y líquido-líquido y forma de agregarse, puede aportar información relevante sobre los problemas que ocasionan durante los procesos de transporte, almacenamiento y refinado del petróleo, además de ayudar a conocer más en profundidad su comportamiento cuando, de forma accidental, se producen vertidos marinos. Así mismo, la utilización de demulsificadores para evitar la formación de películas interfaciales de asfaltenos ha formado parte de la investigación realizada en esta tesis.

Todo ello se ha llevado a cabo con asfaltenos extraídos de diferentes crudos de petróleo, usando técnicas generales en el campo de las investigaciones interfaciales como pueden ser la balanza de Langmuir y la espectrometría de masas para el cálculo de pesos moleculares, así como técnicas más específicas como la espectroscopia de reflexión, Microscopía de Ángulo Brewster (BAM), Electrónica de Barrido (SEM) y de Fuerza Atómica (AFM) para observar aspectos más concretos, y que han arrojado nuevos e interesantes datos sobre su forma de comportarse in situ en la interfases o depositados previamente sobre sustratos sólidos. Todo esto, nos permitirá acceder a un conocimiento más exhaustivo y clarificador respecto a qué son los asfaltenos y cuál es su forma de interactuar, tanto con ellos mismos como con otros componentes del crudo de petróleo.

Los capítulos I y II incluyen una visión general de los asfaltenos y sus propiedades, una revisión bibliográfica de los principios físico-químicos en los que se basa la tesis, y un resumen de los materiales y métodos usados en la elaboración de este trabajo.

Por otro lado, en el capítulo III se han estudiado las propiedades de los asfaltenos para formar películas en la interfase aire-agua. En primer lugar se ha realizado un estudio del peso molecular de los asfaltenos mediante LDI-MS y MALDI, posteriormente se ha estudiado su comportamiento en la interfase aire-agua usando una balanza de Langmuir y finalmente se ha llevado a cabo su



visualización in situ mediante la microscopía de Ángulo Brewster. Con los resultados obtenidos se ha podido concluir que, a diferentes concentraciones, el comportamiento de los asfaltenos en la interfase es distinto, llegándose a formar clusters a altas concentraciones fácilmente distinguibles con el apoyo de las imágenes de BAM y gráficas obtenidas con la espectroscopia de reflexión.

En el capítulo IV se ha estudiado el comportamiento de películas de subfracciones de asfaltenos de distintos orígenes tanto en la interfase aire-agua como líquido-líquido comprobando comportamientos distintos. A su vez se comprobaron dos métodos distintos de esparcimiento de los asfaltenos en las interfases con diferencias notables entre ambos.

Seguidamente, en el capítulo V se han llevado a cabo deposiciones de asfaltenos sobre distintos sustratos sólidos para posteriormente visualizarlas con distintas técnicas como AFM, SEM y LDI-MS que nos permiten concluir que la morfología de las películas depositadas son completamente distintas a concentraciones bajas y altas presentándose distintos estados de agregación en cada una de ellas.

Por último en el capítulo VI se ha llevado a cabo un completo estudio en la interfase aire-agua de asfaltenos mezclados con demulsificadores capaces de alterar la estructura y el comportamiento de los mismos. Se puede observar con la ayuda de las isothermas  $\Pi$ -A y la microscopía de Ángulo Brewster como estos compuestos se entremezclan con los asfaltenos produciendo cambios visibles en la morfología de las películas.

# **CAPITULO 1. Introducción**

## 1.1. Asfaltenos y su papel en las emulsiones crudo-agua

### 1.1.1. Composición del crudo

#### Introducción

Los geólogos están generalmente de acuerdo en que el origen del crudo de petróleo se produjo hace millones de años a partir de restos de diminutas plantas acuáticas que vivieron en los antiguos mares de la tierra. La historia geológica particular de cada crudo determina sus características, por lo que crudos de petróleo formados en depósitos marinos similares, pero procedentes de diferentes continentes pueden ser bastante parecidos unos a otros. Así mismo, regiones caracterizadas por depósitos marinos, presiones y temperaturas distintas pueden, sin embargo, producir crudos con una gran variedad en apariencia, peso molecular o cantidad de resinas.<sup>1</sup>

El crudo de petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, con pequeñas cantidades de azufre, oxígeno y nitrógeno, así como varios componentes metálicos, especialmente vanadio, níquel, hierro y Cobre.<sup>2</sup> El número de componentes individuales que existe en el petróleo es desconocido.

Cuando llegamos a la composición elemental, la proporción de elementos en el petróleo varía dentro de unos límites reducidos. La composición química exacta del crudo de petróleo es todavía imprecisa rondando estos valores en tantos por ciento en peso:

<b>C</b>	<b>83.0 - 87.0</b>	<b>S</b>	<b>0.05 - 6.0</b>
<b>O</b>	<b>0.05 - 1.5</b>	<b>N</b>	<b>0.1 - 2.0</b>
<b>H</b>	<b>10.0 - 14.0</b>	<b>Metales (Ni, V)</b>	<b>&lt; 0.1</b>

## Propiedades físicas

### a) Densidad

La densidad es la masa por unidad de superficie. Teniendo en cuenta la densidad del agua pura (1 g/ml), todos los crudos tienen un valor menor que 1 con excepción de algunos crudos pesados de petróleo.<sup>3</sup>

### b) Punto de flujo

El punto de flujo es la temperatura a la cual el crudo deja de fluir y llega a ser semi-sólido o plástico. Este punto es más alto en crudos cuando el contenido de resinas o asfaltenos es más elevado. Este punto varía desde -57 °C a +32 °C.<sup>3</sup> Crudos más ligeros, con menor viscosidad y densidad, tienen puntos de flujo más bajos. Si el punto de flujo del crudo es menor que el de agua, entonces el crudo permanece líquido y se dispersa de acuerdo a su densidad, viscosidad y volatilidad. Sin embargo, si el punto de flujo es más alto que el del agua, éste deja de fluir y es mucho más persistente, pasando a forma sólida o semi-sólida.

### c) Volatilidad

Es la facilidad con la que los componentes del crudo se evaporan. Se representa como el porcentaje del crudo total evaporado a diferentes rangos de temperatura. La presencia de componentes volátiles en los primeros estadios, por ejemplo de un vertido, puede incrementar el riesgo de la combustión del crudo.<sup>4</sup>

### d) Viscosidad

La viscosidad es la medida de las propiedades de flujo de un material. Baja viscosidad implica movilidad del líquido y alta viscosidad denota que el material se resiste a fluir, como por ejemplo los crudos pesados de petróleo. La mayoría de los crudos son resistentes a fluir y tienen viscosidades aproximadamente en el rango de 5 a 25000 centistokes a 15°C.<sup>5</sup> En una emulsión, la viscosidad está gobernada por los factores que se enuncian a continuación:<sup>6</sup>

- Viscosidad de la fase continua
- Viscosidad de la fase dispersa
- Fracción volumétrica de la fase dispersa
- Temperatura

- Tamaño medio de la gota y distribución de tamaños
- Presencia de sólidos añadidos a la fase dispersa
- Naturaleza y concentración del agente

### e) Flash point

Se puede definir como la temperatura a la cual el vapor del crudo se prende si es expuesto a una fuente de ignición. Los crudos ligeros pueden prenderse fuego a temperatura ambiente. Algunos crudos pesados no causan riesgos serios de este tipo cuando son vertidos sobre distintas superficies.<sup>3</sup>

### Separación del crudo de petróleo en sus principales grupos: Método SARA

El método SARA representado en la figura 1, es un ejemplo de un proceso de separación en el que el crudo de petróleo se separa en cuatro principales grupos químicos, basados en propiedades de solubilidad y polaridad.<sup>7</sup> Las cuatro fracciones son *saturados*, *aromáticos*, *resinas* y *asfaltenos*. De estos cuatro grupos, sólo los saturados son fácilmente diferenciables del resto de los hidrocarburos en la mezcla. La ausencia de enlaces  $\pi$  permite a los saturados ser rápidamente diferenciados de los componentes aromáticos debido a la diferente polaridad que poseen. El resto de los componentes del crudo está compuesto por aromáticos y compuestos heteroatómicos de diferente grado de condensación y funcionalismo.

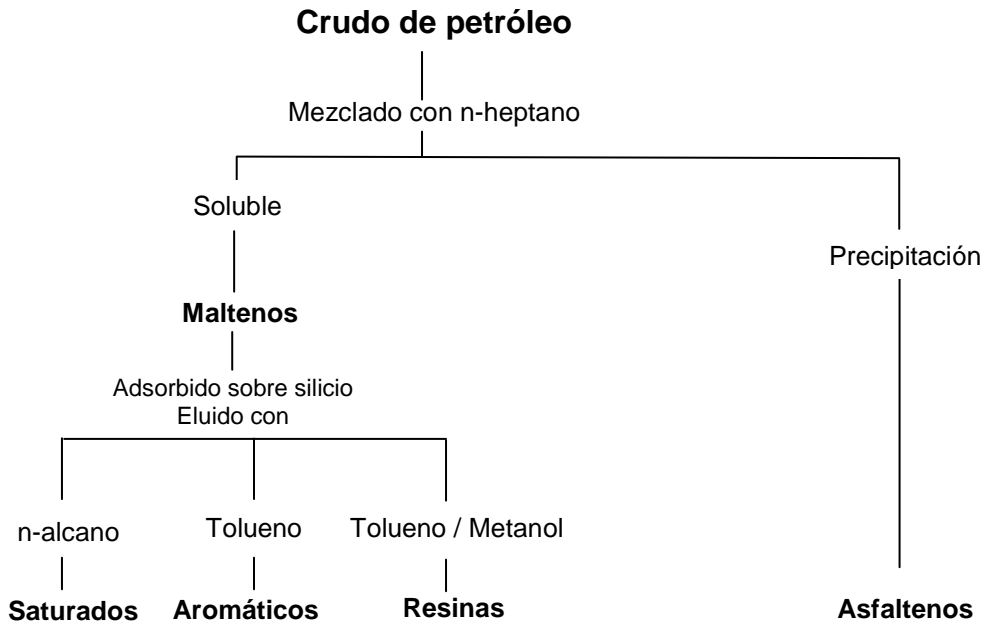


Figura 1. Esquema de separación del crudo de petróleo por el método SARA.

A continuación podemos ver las características más sobresalientes de los mismos:

**1 - Saturados:** Los saturados (alifáticos) son hidrocarburos no polares, sin dobles enlaces, pero incluyendo alcanos ramificados, así como cicloalcanos (naftenos) (figura 2). Los cicloalcanos contienen uno o más anillos, los cuales pueden tener varias cadenas laterales alquílicas. La proporción de saturados en un crudo normalmente decrece con el incremento de las fracciones de mayor peso molecular, así los saturados generalmente son la fracción más ligera del crudo. Las ceras son una subclase de los saturados, que consisten principalmente de cadenas rectas de alcanos, principalmente en el rango de los 20-30 carbonos. Las ceras precipitan como un sólido a bajas temperaturas y es conocido su efecto en las propiedades estabilizadoras de emulsiones.<sup>8-10</sup>

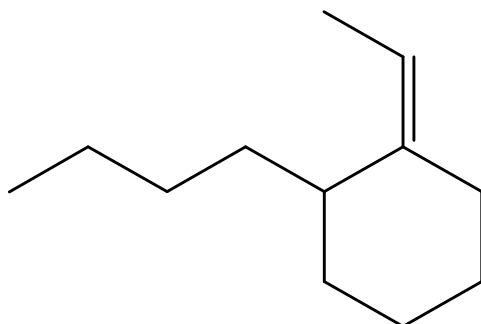


Figura 2. Ejemplo de cicloalcano ramificado

**2 - Aromáticos:** El término aromático se refiere al benceno (figura 3) y sus estructuras derivadas. Los aromáticos son comunes en todos los crudos y la mayoría de ellos contienen cadenas alquil y anillos cicloalcanos, además de anillos aromáticos a lo largo de su estructura. Los aromáticos son clasificados normalmente como mono-, di- y tri- aromáticos dependiendo del número de anillos aromáticos presentes en la molécula. Los aromáticos con alto peso molecular suelen encontrarse en las resinas o en los asfaltenos.

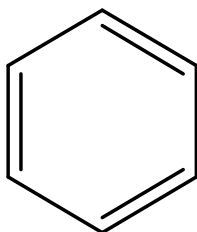


Figura 3. Estructura química del benceno

**3 - Resinas:** Esta fracción está compuesta normalmente por moléculas polares que contienen heteroátomos como pueden ser el nitrógeno, oxígeno o azufre. Por definición podemos decir que las resinas son una fracción soluble en alcanos ligeros tales como el pentano y heptano, pero insoluble en propano líquido.<sup>2,11-12</sup> A pesar de que la fracción de resina es muy importante con respecto a determinadas propiedades del crudo de petróleo, pocos estudios se han llevado a cabo para investigar las características de las resinas, si las comparamos con los realizados con los asfaltenos. Sin embargo, son conocidas algunas de sus características principales. Las resinas tienen un ratio H/C (1.2-1.7) más alto que los asfaltenos (0.9-1.2).<sup>12</sup> Las resinas (figura 4) son estructuralmente similares a los asfaltenos con un peso molecular muy similar a estos, rondando los 500-1000 g/mol.

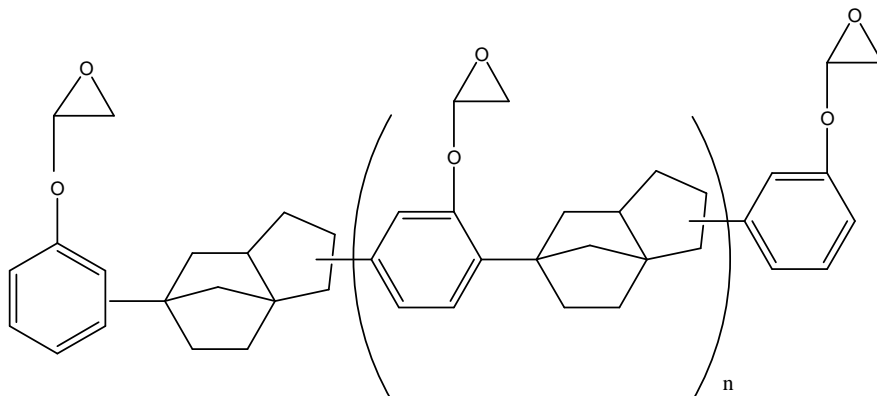


Figura 4. Estructura típica de resina DCPD epoxi

**4 - Asfaltenos:** Se trata de la fracción más pesada y polar del crudo de petróleo. Al igual que las resinas, los asfaltenos se definen como una *fracción de solubilidad* que es soluble en disolventes aromáticos como tolueno o benceno e insoluble en alcanos ligeros como heptano o pentano. Como veremos más en detalle en apartados posteriores, los asfaltenos contienen porcentajes de heteroátomos (O, S, N) y elementos metálicos (Ni, V, Fe). Su estructura ha sido sometida a numerosas investigaciones a lo largo del tiempo creyéndose en la actualidad que se haya formado por anillos aromáticos policíclicos con pequeñas cadenas alifáticas, unidos en pequeños paquetes de tamaño limitado y formando clusters a determinadas concentraciones. Actualmente existe una elevada controversia sobre su verdadero peso molecular y estructura, decantándose las investigaciones más recientes por un peso molecular medio en torno a los 500-1000 umas. Debido a la gran importancia de los asfaltenos en la estabilización de emulsiones agua en petróleo y todos los problemas que ello causa en la industria petrolífera (extracción y refino de petróleo, corrosión en tuberías, etc) y en los vertidos marinos accidentales que se producen a lo largo y ancho de las costas de todo el mundo, esta tesis se centra en un estudio pormenorizado de las propiedades interfaciales de los asfaltenos y de la importancia de los mismos en los procesos de estabilización de las emulsiones. La figura 5 muestra un hipotético monómero de asfaleno.



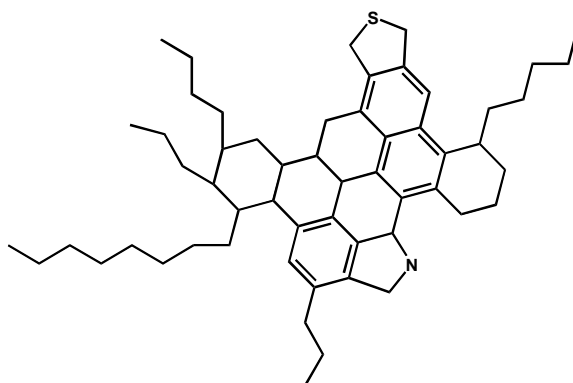


Figura 5. Hipotética molécula de asfalteno

### 1.1.2. Introducción histórica a los asfaltenos

La palabra *asfalteno* fue acuñada por primera vez por Boussingault<sup>13</sup> en 1837. Boussingault describió los componentes de algunos betunes encontrados en ese tiempo en el este de Francia y en Perú. Él llamó a la fracción residual de la destilación, la cual era insoluble en alcohol y soluble en esencia de turpetina, "*asfalteno*", ya que se parecía al asfalto original. Los asfaltenos sólidos tienen apariencia que va desde el marrón al negro en color y no tiene un punto de ebullición definido, pero se sabe que se descompone cuando la temperatura excede de 300-400 °C. Al igual que las resinas, la fracción de asfaltenos es definida como una fracción de solubilidad, la cual es la porción del crudo que precipita en alcano de bajo peso molecular como pueden ser el pentano, el hexano o el heptano. Este precipitado es soluble en disolventes aromáticos como tolueno o benceno. En 1916, C. Richardson<sup>14</sup> le dio el nombre de "*carbano*", a los asfaltenos que eran insolubles en tetracloruro de carbono pero solubles en benceno y cloroformo. El primer estudio sobre las características de los asfaltenos fue llevado a cabo por Marcusson<sup>15</sup> en 1919, el cual comparó las características de los asfaltenos del petróleo y los asfaltenos del carbón, encontrando que eran similares. Ya en 1931, Marcusson<sup>16</sup> dividió los asfaltos en tres fracciones:

- Resinas neutras.- Insolubles en bases y ácidos y completamente miscibles en crudo de petróleo incluyendo la fracción C5.

- Asfaltenos.- Insolubles en gasolinas ligeras y éter de petróleo. Ambos, resinas y asfaltenos, son completamente solubles en benceno, cloroformo y disulfuro de carbón.
- Carbonos libres.- Fácilmente disponibles a altas temperaturas y completamente insolubles en benceno.

Después de los estudios de Boussingault y Marcusson, el estudio más interesante fue el llevado a cabo por Nellensteyn<sup>17</sup>, el cual desarrolló un método de separación que condujo al actual, que utiliza heptano o pentano como disolvente<sup>18</sup>.

Durante los años 30 fue introducido el concepto coloidal de los asfaltenos<sup>17</sup>. Sin embargo la mayoría de las investigaciones en esta época fueron focalizadas en medidas de peso molecular.<sup>19-27</sup>

A partir de los años 40, los avances en la investigación de asfaltenos estaban muy relacionados con los avances en instrumentación. Eiler<sup>28</sup> propuso una famosa fórmula empírica la cual permitió indagar en el mundo microscópico usando simples datos de viscosidad. Mientras esta técnica era la única utilizada para medidas de las propiedades físicas, numerosas técnicas fueron utilizadas para estudiar el peso molecular de los asfaltenos, entre ellas la presión osmótica, ultracentrifugación, mediciones de presión de vapor, etc.... En cuanto a las técnicas semi-microscópicas, sólo era utilizado el método de transmisión-absorción de luz<sup>29</sup>, hasta llegar a los años sesenta cuando se realizó el primer trabajo de rayos X.<sup>30</sup> Esto marcó el inicio de una nueva era en el estudio de los asfaltenos, la de las medidas microscópicas. En este punto es importante señalar los trabajos de Yen<sup>31-35</sup> sobre muchos aspectos de los asfaltenos cuyos resultados siguen siendo esenciales hoy día. En 1973, la primera crisis energética hizo que se desarrollaran muchas investigaciones sobre asfaltenos en temas de producción, refinamiento y otros aspectos de la industria del petróleo.

Después de esta crisis energética, se llevaron a cabo investigaciones fundamentales<sup>2,11,34-43</sup> durante los años 80 y 90 en temas de peso molecular, estructura química, propiedades coloidales, agregación etc....

Principios del nuevo siglo, fue una época particularmente fructífera para los investigadores de asfaltenos, sobre todo en temas de detalle sobre moléculas de asfaltenos<sup>36-43</sup>, propiedades coloidales<sup>11,36,44-47</sup> y simulación de condiciones de agregación.<sup>48-50</sup>

Actualmente, todos los campos de investigación referentes a asfaltenos están teniendo un desarrollo constante y han tomado un notable interés dentro de la comunidad científica, resaltando los que tienen como tema de interés el peso molecular, la estructura y la agregación de los mismos<sup>51</sup>.

### 1.1.3. Estructura química, peso molecular y agregación de asfaltenos de petróleo

#### Estructura química y peso molecular

Los asfaltenos son la fracción más polar y pesada del crudo de petróleo, insoluble en n-alcanos, como heptano o pentano y soluble en disolventes orgánicos como tolueno o benceno. Se caracterizan por una elevada polidispersidad en la funcionalidad heteroatómica, peso molecular y estructura de carbonos. Como resultado, los asfaltenos constituyen una *fracción de solubilidad* más que una *fracción química*. Los asfaltenos poseen anillos aromáticos fusionados, pequeñas cadenas alifáticas, y otros elementos como oxígeno, azufre, nitrógeno y metales tales como Vanadio, Níquel, Hierro y Cobre. El contenido de carbonos aromáticos en asfaltenos va desde el 40% al 60%, con un ratio de H/C entre 0.9-1.2. Un largo porcentaje de estos anillos están interconectados en la estructura molecular y como consecuencia la molécula de asfaleno tiene forma plana. Yen y colaboradores<sup>51</sup> propusieron un modelo macroestructural (modelo “*Like Your Hand*”) donde la palma de la mano representa un anillo aromático fusionado y los dedos representan las cadenas de alcanos. En 1992 Strautz<sup>42</sup> propuso un “*modelo archipiélago*” para explicar la estructura de los asfaltenos con varios anillos aromáticos fusionados unidos por alcanos. Posteriormente Espinat y colaboradores<sup>52</sup> propusieron los asfaltenos como moléculas con apariencia de discos con cuerpos de anillos poliaromáticos fusionados conteniendo grupos polares funcionales. En 1994, Chang<sup>53-54</sup> propuso la estructura de los asfaltenos como de compuestos aromáticos con interacciones  $\pi$ - $\pi$ , las cuales sufren

interacciones ácido-base entre ellas mismas a través de los enlaces de hidrógeno. Por último, Mullins<sup>55</sup> creó otro modelo basado en las investigaciones de Yen (*Modelo de Yen modificado*) sobre estructura de los asfaltenos, para proponer un modelo con sistemas de anillos aromáticos más pequeños formados por uno o dos cromóforos, apoyando el modelo de estructura monomérica y describiendo una nueva dinámica de agregación.

En cuanto al peso molecular de los asfaltenos, ha existido una gran controversia a lo largo de los años, existiendo valores estudiados en el intervalo 500-10000 umas.<sup>55-70</sup> En los últimos años, ciertas técnicas han sido desechadas como técnicas fiables para el cálculo del peso molecular de los monómeros de asfaltenos, como puede ser el caso de la Osmometría de Presión de Vapor o la Cromatografía de Permeación en Gel, debido a la facilidad de estos compuestos para agregarse entre sí. Las líneas que han tomado más fuerza a la hora de investigar su peso molecular, y que aportan resultados muy similares (500-1000 umas), van desde la espectroscopia de fluorescencia, la depolarización fluorescente en tiempo resuelto o la espectrometría de masas con ionización por desorción laser<sup>51</sup>.

### **Agregación de asfaltenos de petróleo**

Algunas investigaciones han demostrado que las moléculas de asfaltenos pueden asociarse entre ellas y formar agregados. Los parámetros que gobiernan la agregación y la precipitación de los mismos son tanto las condiciones del disolvente, como la presión o la temperatura, habiendo sido sus efectos estudiados por diversos autores.<sup>71-86</sup>

Los mecanismos de agregación de asfaltenos se cree están gobernados en primer lugar por interacciones dispersivas de Van der Waals, interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno e interacciones estéricas repulsivas, aunque sin embargo, hay cierta inconsistencia en la descripción de la asociación entre ellos.<sup>32,87-88</sup> La inconsistencia antes mencionada ha llevado a que dos estructuras distintas, *micelas* y *coloides*, se usen indistintamente en la literatura en referencia a los asfaltenos. Un asfalteno coloidal es definido como una partícula submicrométrica consistente de varias partículas enlazadas por interacciones de

enlaces  $\pi$  entre clusters poliaromáticos. Por otro lado, los asfaltenos micelares son considerados análogos a una micela surfactante, donde la asociación de moléculas es llevada a cabo por interacciones hidrofílicas-hidrofóbicas. Se ha demostrado que las resinas son esenciales para la disolución de asfaltenos en crudo. Se piensa que las resinas se adhieren a las micelas/agregados de asfaltenos por sus grupos polares, y estiran sus grupos alifáticos externos para formar una capa de estabilización estérica alrededor de los asfaltenos.<sup>87-88</sup> Sin embargo, todavía permanece el debate sobre si la micela en el petróleo es homogénea y formada sólo por asfaltenos, o si se forman micelas mixtas de asfaltenos y resinas.<sup>32,88</sup>

El grado de asociación depende enormemente del ratio alifático/aromático del disolvente. El tamaño de la estructura agregada ha sido sugerido entre 2-25 nm de diámetro.<sup>89-91</sup> En la figura 6 podemos ver distintas estructuras de agregados de asfaltenos descritas en la bibliografía:

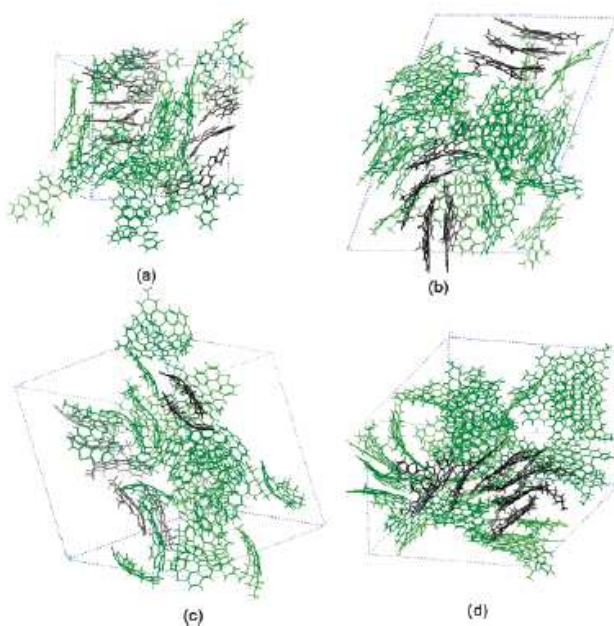


Figura 6. Modelos estructurales de Groezin<sup>92</sup> (a), Speight<sup>37</sup> (b), Zajac<sup>93</sup> (c) y Murgich<sup>46</sup> (d).

La temperatura tiene un efecto menos pronunciado sobre la formación de agregados que la composición del crudo y la presión, pero un incremento en la temperatura generalmente afecta a la agregación de los asfaltenos por disminución del poder de solvatación del crudo.<sup>94</sup> Sin embargo existen muchas divergencias respecto al efecto de la temperatura, ya que para algunos el tamaño de los

agregados decrece con el incremento de la temperatura<sup>94</sup> mientras que para otros es al contrario.<sup>2</sup>

Respecto a la presión<sup>95-98</sup>, se ha demostrado que por debajo del punto de burbuja, los asfaltenos son más solubles que por encima debido a la evaporación de los componentes más ligeros del crudo. Este cambio relativo en la solubilidad se ha encontrado más marcado para crudos ligeros con menor cantidad de asfaltenos. Esto significa que crudos pesados con mayor cantidad de asfaltenos tendrán menor problema de agregación y precipitación a pesar de su mayor cantidad de asfaltenos. Esto puede ser sólo explicado, en general, por la mayor cantidad de resinas que poseen estos crudos pesados.

La reversibilidad de la agregación de los asfaltenos está también sujeta a muchas controversias, ya que por ejemplo Hirschberg y col.<sup>96</sup> sugieren que la agregación es reversible pero probablemente lenta, mientras que Joshi y col.<sup>99</sup> piensan que es reversible en cuestión de segundos, excepto para una irreversibilidad observada para la primera despresurización del crudo. Hammami y col.<sup>97</sup> encontraron que la agregación es generalmente reversible, pero que la cinética de la redisolución varía significativamente dependiendo del estado físico del sistema. También existe controversia en cuanto al diferente comportamiento de los asfaltenos precipitados del crudo con excesos de n-alcenos y los asfaltenos contenidos en el crudo. Peramanu y col.<sup>100</sup> aportaron diferencias entre la reversibilidad de agregaciones inducidas por disolvente o por alta temperatura.

La actual tendencia que está siguiendo la investigación sobre agregación de asfaltenos va en el camino de explicar dicha tendencia desde un punto de vista de la agregación jerárquica, que ya explicaba Yen en su modelo estructural "*Like Your Hand*", y que actualmente Mullins<sup>51</sup> ha renombrado y mejorado en lo que viene a denominarse "El modelo de Yen modificado". Dicho modelo concluye que los asfaltenos están formados estructuralmente como se han descrito anteriormente (monómeros) y que ya a bajas concentraciones (mg/L) agregan en pequeños pisos de tamaño limitado llamados nanoagregados, para posteriormente, cuando la concentración es suficientemente alta (g/L), unirse entre ellos formando lo que se denomina clusters. En esta memoria se realiza una contribución en este

sentido, demostrando esa dinámica de agregación a partir del comportamiento y morfología de películas de asfaltenos en distintas interfases.

### 1.1.4. Emulsiones crudo-agua y su estabilidad

#### Estabilidad

Las emulsiones han sido y son de gran interés debido a su uso generalizado en las industrias alimentaria, cosmética, papel, farmacéutica o agrícola entre otras. A su vez, en la industria del petróleo son también importantes pero en este caso por aspectos negativos. Podemos definir una emulsión como un sistema consistente en un líquido disperso en otro líquido en el que es inmiscible con gotas de tamaño coloidal ( $\sim 0.1-10 \mu\text{m}$ ) o mayores.

Si lo que mezclamos es crudo de petróleo y agua, siendo el crudo la fase dispersa, la emulsión se llamará de *crudo en agua*, mientras que si es al contrario la emulsión se llamará de *agua en crudo*. En la industria del petróleo lo que encontramos generalmente son emulsiones agua en crudo, aunque la situación contraria a veces también es posible. Además de los dos tipos de emulsiones más comunes, pueden darse emulsiones múltiples donde dentro de las gotas de crudo encontramos a su vez gotas de agua. En el caso de la industria petrolífera la formación de este tipo emulsiones son el resultado de co-producción de agua procedente de los reservorios de crudo.

Una emulsión está compuesta de una fase acuosa, una fase oleosa y un agente emulsionante. Tanto partículas como surfactantes en el crudo, pueden actuar como agente emulsionante y así promover y estabilizar las emulsiones de agua en crudo<sup>101-119</sup> (figura 7a y b). Si la concentración de partículas y surfactantes son suficientemente altas, la coalescencia de gotas de agua se puede evitar, llegando a producirse emulsiones estables. Entre las partículas encontradas en crudos, tenemos las ceras y los asfaltenos, mientras que los surfactantes más comunes en el crudo son sales metálicas, ácidos orgánicos, bases orgánicas y organometales.

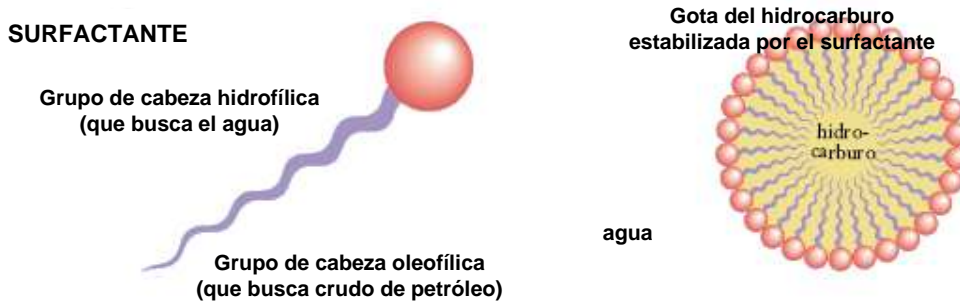


Figura 7a. Estructura clásica de un surfactante y su colocación en emulsiones crudo en agua.

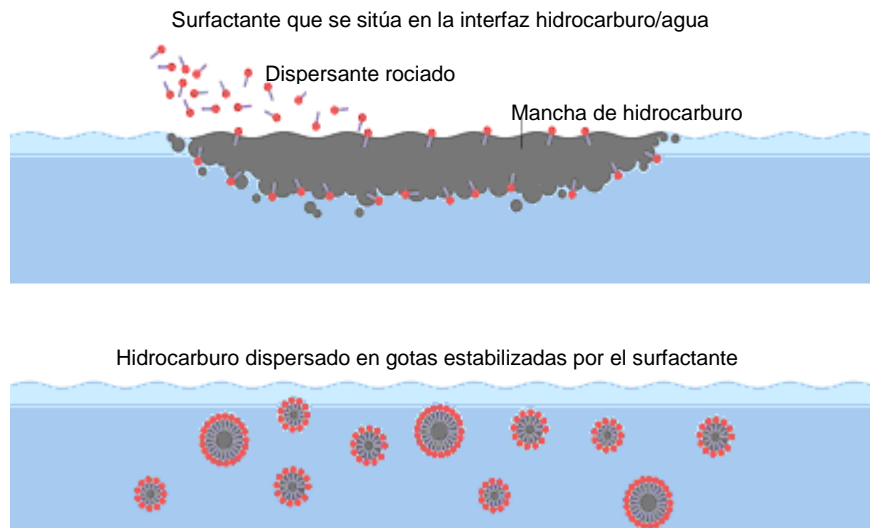


Figura 7b. Ejemplo de estabilización de emulsiones crudo en agua durante un vertido marino accidental

En el estado emulsificado, el área interfacial entre las gotas dispersas y el seno de la disolución representa un incremento de energía libre en el sistema, teniendo como consecuencia que la emulsión no es termodinámicamente estable, tal vez exceptuando las microemulsiones, por lo que se buscará minimizar el área superficial separándose en dos fases diferentes mediante la unión de las gotas. Sin embargo la desestabilización puede tomar un tiempo considerable si no es tratada con tratamientos mecánicos o químicos<sup>120</sup>.

Las emulsiones crudo-agua estables se caracterizan por un alto contenido en agua (50-90%), alta viscosidad, pequeñas gotas de agua y una densidad más alta que el crudo original.<sup>121-122</sup> Fingas<sup>122</sup> definió una emulsión



estable como aquella en la que el agua persiste por cinco días o más. La alta viscosidad de las emulsiones estables resulta en un semisólido o gel formado en el crudo líquido. Brandvik y Daling<sup>121</sup> encontraron que la mayoría del agua existente en las emulsiones ha sido introducida durante las primeras diez horas de mezcla.

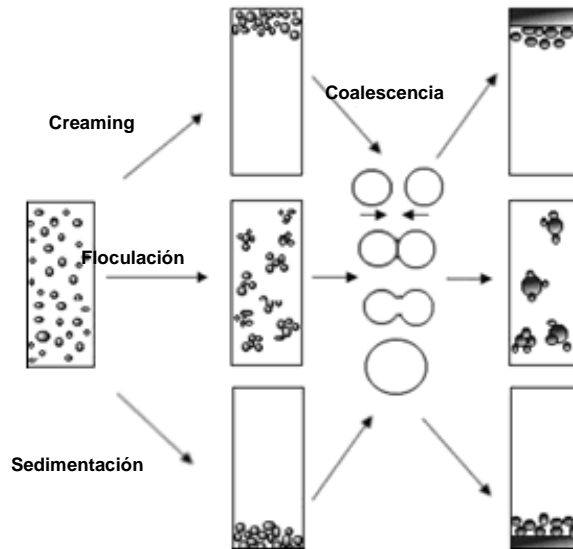


Figure 8. Procesos que tienen lugar en una emulsión y que conducen a la ruptura o separación de la misma.

Los procesos que facilitan la separación de las dos fases de una emulsión (figura 8) son la sedimentación/creaming, floculación y coalescencia.<sup>123-</sup>  
<sup>125</sup> La sedimentación y el creaming crean un gradiente de concentración de gota debido a la diferencia de densidad entre las dos fases líquidas, con el resultado del empaquetamiento de las gotas. La agregación de las mismas se puede decir que ocurre cuando permanecen tan cerca unas de otras durante tanto tiempo como si no hubiera fuerzas actuando entre ellas. El mecanismo de coalescencia ocurre en dos fases; el drenaje de la interfase y la ruptura de la misma. Para que haya drenaje en la interfase debe de haber un flujo de fluido y un gradiente de presión presente en la interfase. A su vez, cuando la interfase tiene un grosor por debajo del límite crítico, la diferencia de presión capilar hace que las gotas rápidamente se fusionen. La repulsión eléctrica por doble capa o la estabilización estérica por polímeros o surfactantes puede prevenir a las gotas de estar en contacto unas con otras, a la vez que pueden crear interfases elásticas propias que actúen como

barrera contra la agregación y coalescencia. Otros factores que normalmente actúan a favor de la estabilidad de las emulsiones son la baja tensión interfacial, alta viscosidad del seno de la disolución y los pequeños volúmenes relativos de la fase dispersada.

### **Estabilización de emulsiones agua en petróleo**

La industria del petróleo tiene un interés especial en las emulsiones de agua en crudo por dos razones principales:

1- Las emulsiones de agua en crudo pueden formarse en los reservorios de petróleo, así como durante los procesos de extracción y refinamiento. El agua emulsionada añadida significa un aumento en el volumen del crudo, causando corrosión en las tuberías y un incremento en el coste del transporte y refinamiento.

2- Las emulsiones de agua en crudo se pueden formar durante los vertidos marinos accidentales. Estas emulsiones son muy estables y la fase oleosa es muy difícil de recuperar, produciendo un gran daño ambiental. Debido a su color y a su apariencia semisólida son frecuentemente llamadas *mousse de chocolate*.

A la hora de idear un correcto tratamiento para las emulsiones de agua en crudo de petróleo, es de vital importancia entender cómo se estabilizan. El mecanismo predominante por el cual las emulsiones son estabilizadas, es a través de la formación de una película de propiedades elásticas y viscosas. Estas películas están formadas de moléculas de asfaltenos unidas entre sí en forma de agregados o micelas. Además, la adsorción de partículas sólidas, ceras, arcillas o materiales inorgánicos contribuyen a dar fuerza a dichas películas. Por lo tanto estas películas se transforman en una barrera física para que las gotas colisionen entre sí en la interfase agua-crudo.<sup>118,126-132</sup> Un importante número de estudios han demostrado la importancia de los asfaltenos en la promoción y estabilización de emulsiones agua en crudo. Eley y col.<sup>133</sup> mostraron que la estabilidad de las emulsiones agua en crudo estaba relacionada con el punto de precipitación de los asfaltenos, siendo las más estables aquellas que estaban al borde de la

precipitación o un poco por encima. Kilpatrick y col.<sup>134</sup> demostraron que las resinas son innecesarias en la estabilización de las películas de asfaltenos. A su vez, Brandvik y Daling<sup>121</sup> encontraron que la estabilidad de las emulsiones agua en crudo estaban relacionadas positivamente con la cantidad de asfaltenos, resinas y ceras en el contenido original del crudo. Por otro lado, la eliminación de asfaltenos por columnas de silicio produjo que los crudos formaran emulsiones inestables o no pudieran formar las mismas.<sup>134</sup> Sin embargo cuando los asfaltenos fueron añadidos junto con las ceras a esos crudos tratados anteriormente, se consiguieron obtener emulsiones estables. Por otro lado se trató de formar emulsiones sólo con ceras, sin que se consiguiera formar las mismas.<sup>135</sup> En cuanto a las concentraciones a las que se han de encontrar los asfaltenos para poder estabilizar dichas emulsiones, Bobra y col.<sup>136</sup>, encontraron que a concentraciones de 0,01 g/ml no se produjeron emulsiones estables hasta que se añadió una concentración de 0,05 g/ml de ceras. Sin embargo cuando la concentración de asfaltenos subió a 0,03 g/ml la emulsión si se completó. Todo esto deja como conclusión que las ceras aunque no pueden formar emulsiones estables, pueden interactuar con los asfaltenos para estabilizar dichas emulsiones. La configuración exacta con la que los asfaltenos se organizan en la interfase corresponde a interacciones intermoleculares, aunque todavía no está muy clara su tipología, siendo los puentes de hidrógeno entre grupos funcionales ácidos (tales como grupos carboxilos o pirolíticos) o enlaces  $\pi$  entre electrones  $\pi$  deslocalizados pertenecientes a anillos fusionados los más aceptados.

### **Desestabilización de emulsiones agua en petróleo**

La desestabilización de las emulsiones en crudo de petróleo forma una parte esencial en la producción del crudo. Las emulsiones estables se suelen romper mediante el uso de equipos gravitatorios, aplicación de campos eléctricos y adición de desestabilizantes químicos (demulsificadores). Otros métodos son ajustes de pH, filtración, separación por membranas, y tratamientos con técnicas de calor. Debido a las grandes necesidades de espacio y dinero necesarias cuando se usan equipos como ciclones o tanques gravitatorios, la desestabilización por procedimientos químicos es el método más usado en la actualidad. La separación de este tipo de emulsiones depende de muchos aspectos como pueden ser el tiempo en el que se lleve a cabo, la concentración y

la estabilidad de la emulsión, la temperatura, la energía de mezcla y el tipo de mecanismos de estabilización.

Los demulsificadores comerciales son normalmente mezclas de varios componentes, con diferentes estructuras químicas y que cubren un gran espectro de pesos moleculares. Algunas de estas estructuras fueron publicadas por Jones y col.<sup>137</sup>, Djuve y col.<sup>138</sup> y Daniel-David col.<sup>139</sup> Todos los componentes de los demulsificadores, o al menos una mayoría de ellos poseen diferentes habilidades y actividades interfaciales, por lo que deberían proporcionar determinadas características como pueden ser:

- Fuerte atracción por la interfase agua/crudo
- Habilidad para cambiar el ángulo de contacto de los sólidos
- Habilidad para actuar como floculante
- Inducir cambios en las propiedades reológicas de la interfase como una disminución de la viscosidad o un incremento de la compresibilidad.

Krawczyk<sup>140</sup> mostró que los demulsificadores con igual coeficiente de reparto entre la fase acuosa y la oleosa mostraban la mejor eficiencia. Este balance conduce a un máximo en la adsorción en la interfase de demulsificador y un mínimo de tensión interfacial.

En emulsiones residuales, las gotas están finamente dispersas y ampliamente distribuidas por lo que la habilidad de floculación del demulsificador es muy importante para unir las gotas. Por lo tanto, son necesarios demulsificadores con altos pesos moleculares. Para emulsiones estabilizadas por partículas, los demulsificadores con capacidad de mojado en sólidos pueden mejorar la efectividad. Los demulsificadores se podrían adsorber sobre los sólidos permitiendo que aumentara la capacidad de ser mojados por agua o aceites, y por tanto más fácilmente transportados hacia una fase continua lejos de la interfase. En muchas situaciones los demulsificadores han sido usados como inhibidores, como en el caso de inyectarlos antes de que se lleve a cabo el proceso de emulsificación. Esto da la posibilidad al demulsificador de competir con el agente emulsificante en el proceso de cubrimiento de la superficie cuando ocurre el proceso de emulsificación. Sin embargo no debería olvidarse, que cuando los

productos químicos se inyectan en exceso se puede crear una nueva emulsión. Además deben comprobarse que los demulsificadores son compatibles con el resto de los compuestos químicos existentes en la emulsión. Por ejemplo, pueden ocurrir cambios en la solubilidad de los surfactantes existentes en el crudo de petróleo o de los compuestos químicos añadidos debido a un aumento de temperatura. La densidad del crudo se reduce más rápidamente que la del agua cuando la temperatura aumenta, acelerando la sedimentación. La viscosidad del crudo también se ve aumentada cuando se incrementa la temperatura facilitándose la frecuencia de colisión entre las gotas de agua incrementando a su vez el ratio de sedimentación. Es esencial para la coalescencia, la influencia de la viscosidad interfacial, especialmente en sistemas floculados. Dependiendo del tipo de interfase, la viscosidad interfacial puede decrecer, incrementar o permanecer inalterada cuando se incrementa la temperatura<sup>140</sup>.

La electrocoalescencia en el campo de la industria del petróleo ha sido usado tanto con AC como DC para la separación de emulsiones agua en petróleo.<sup>141</sup> Uno de los mayores problemas que ocasiona este tipo de técnicas es lo abultado de los equipos, siendo una asignatura pendiente crear equipos más pequeños incorporando la fuerza centrífuga para una mayor capacidad de separación.

### **1.1.5. Problemática industrial y ambiental relacionada con la presencia de asfaltenos en el crudo de petróleo**

La tendencia de los asfaltenos de petróleo de asociarse en disolución y adsorberse en las interfases puede causar problemas significativos durante la producción, recogida, transporte por tuberías y refinamiento del crudo de petróleo. Por ejemplo, un método común para aumentar la producción tiene que ver con la inyección de agentes miscibles (como por ejemplo dióxido de carbono o gas natural) dentro de las reservas internas para desplazar el crudo de petróleo. Esta práctica tiene como consecuencia la formación de depósitos asfálticos que tienden a taponar los tanques y tuberías por donde circula el crudo de petróleo<sup>142-143</sup>. A su vez, emulsiones agua en crudo estabilizadas por asfaltenos se forman durante varias etapas de la producción, tales como por flujos turbulentos de fluidos hacia perforaciones, con la adición de agua de lavado durante el proceso de

desalación, o la agitación de vertidos sobre el agua. Continuos avances en la tecnología han incrementado la demanda de crudo en la última década.<sup>144</sup> Debido a eso se han multiplicado el transporte del mismo a lo largo de los océanos y mares del mundo, teniendo como consecuencia un elevado riesgo de vertidos durante el transporte.<sup>145</sup> Accidentes como el ERIKA (Francia, 1999) o el PRESTIGE (España, 2002) han llevado a los gobiernos a concienciarse sobre los daños ambientales que se generan.

Cuando el crudo es vertido sobre la superficie de los mares, tienen lugar una serie de procesos biológicos, físicos y químicos.<sup>4,144</sup> (figura 9) Estos procesos son:

- Esparcimiento
- Evaporación
- Disolución
- Dispersión
- Oxidación fotoquímica
- Emulsificación
- Biodegradación
- Sedimentación

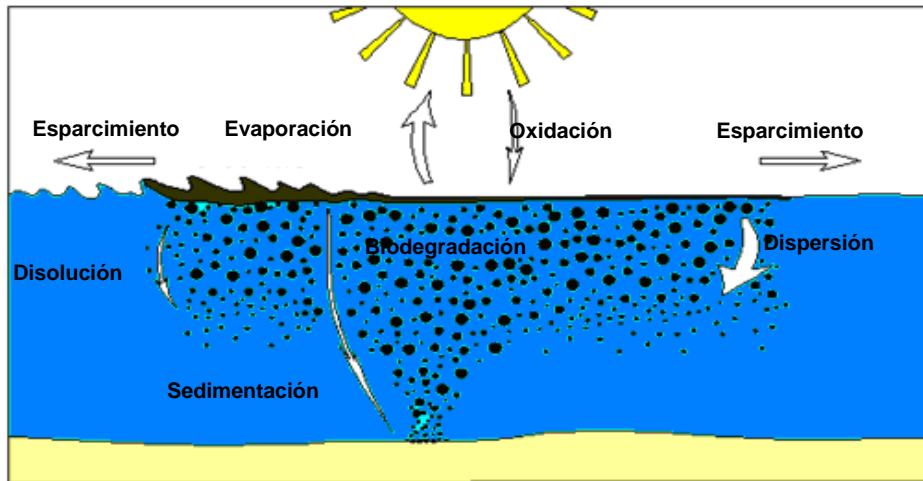


Fig.9 Diferentes procesos que se producen en la superficie de mares y océanos durante el vertido de crudo<sup>144</sup>

Entre todos ellos, tres son los dominantes respecto a los posibles cambios en las características físicas y químicas. Ellos son el esparcimiento, la evaporación y emulsificación.<sup>145</sup> Después del esparcimiento, los componentes volátiles del crudo de petróleo empiezan a evaporarse. El ratio de dicha evaporación depende del de la presión de vapor y los componentes volátiles del crudo. El resto de componentes del crudo de petróleo se mezcla con el agua de la superficie debido al viento y la acción de las olas formando emulsiones agua en crudo o viceversa. Las emulsiones crudo en agua pueden ser extremadamente estables debido al pequeño diámetro de las gotas de agua y la estabilización llevada a cabo por compuestos antes mencionados como asfaltenos y resinas. La formación de estas gotas de agua es el paso más importante en el proceso de contaminación de las aguas del mar debido a que incrementa el volumen y la viscosidad de la emulsión y aumentan la dificultad en los procesos de recuperación y limpieza. Por ello es importante conocer los procesos que se llevan a cabo en la formación y ruptura de dichas emulsiones para desarrollar procesos útiles para la eliminación de este tipo de contaminaciones. En los últimos años se han dirigido muchos esfuerzos hacia planes de pre-vertidos, gestión de la respuesta y equipos de limpieza. Los investigadores continuamente dedican tiempo en estudiar los procesos de emulsificación y demulsificación del crudo para mejorar dichas estrategias. A su vez, se han llevado a cabo estudios de simulación del esparcimiento de este tipo de vertidos para predecir el comportamiento y el impacto sobre las costas y la vida marina. Sin embargo, la efectividad de las respuesta muchas veces depende del tipo de crudo, las turbulencias del agua marina, viento, y otras condiciones marítimas.

Todos esta problemática generada por la presencia de asfaltenos en el crudo de petróleo, hacen que las investigaciones aportadas en esta tesis sobre las propiedades interfaciales de los asfaltenos en distintas interfases, ayuden a dar un poco más de luz en todos los procesos tanto industriales como ambientales, donde los asfaltenos tienen un papel primordial y fundamental.

## 1.2. Películas de Langmuir y Langmuir-Blodgett

### 1.2.1 Marco histórico

El estudio de fenómenos relacionados con la formación de monocapas en la interfase aire-agua siguiendo un método científico fue abordado por vez primera por Benjamin Franklin (1706-1790),<sup>146</sup> estimulando a otros científicos a investigar de manera más profunda en este nuevo campo. Así, por ejemplo, John Shields (1822-1890) observó la acción calmante del aceite sobre la superficie del agua, hecho muy conveniente en el mar cuando existen malas condiciones climatológicas.<sup>147</sup>

Lord Rayleigh (1842-1919) observó la reducción de la tensión superficial del agua mediante el esparcimiento de una película superficial de grasa o aceite insoluble, acompañada de cambios en el área superficial de la película. A partir de sus medidas llegó a estimar entre 10 y 20 Å el espesor de esas películas superficiales.<sup>148</sup>

Las primeras medidas directas del espesor molecular en monocapas fueron realizadas por Agnes Pockels (1862-1936), obteniendo las primeras isothermas presión superficial-área ( $\pi$ -A). Para ello, empleó un dispositivo simple diseñado por ella, que constituiría el precedente de la denominada balanza de Langmuir,<sup>149</sup> y desarrollada posteriormente por I. Langmuir.<sup>150</sup>

Tras el impulso dado por Rayleigh, la actividad investigadora en el campo de las monocapas aumentó de manera significativa, tal y como se observó en el diseño y construcción de dispositivos para medir el espesor de varias películas (diámetros moleculares),<sup>151</sup> o en el estudio del comportamiento de aceites sin grupos funcionales polares.<sup>152</sup>

Irving Langmuir (1881-1957) destacó por su trabajo en Química de Superficies,<sup>153</sup> el cual le llevó a conseguir el Premio Nobel de Química en 1932. Su trabajo,<sup>154</sup> junto con la hipótesis propuesta por Rayleigh,<sup>155</sup> llega a confirmar que las capas de moléculas polares esparcidas sobre superficies acuosas (*películas de Langmuir*) tienen el espesor de una capa molecular simple y concluyó que las



moléculas estaban orientadas en la superficie acuosa, con un grupo funcional polar inmerso en el agua y una cadena larga no polar situada casi verticalmente respecto a la superficie. Sus experimentos apoyaron la hipótesis de la existencia de interacciones de corto alcance, y dieron de forma clara la base sobre los tipos de moléculas que forman o no buenas películas superficiales.

Katherine Blodgett (1898-1979), bajo la dirección de I. Langmuir, fue la primera persona capaz de transferir monocapas de ácidos grasos desde la superficie acuosa a soportes sólidos tales como vidrio hidrofílico,<sup>156</sup> formándose, así, las denominadas *películas de Langmuir-Blodgett* (LB).

Desde entonces hasta nuestros días, el abanico de posibilidades de esta técnica ha aumentado considerablemente. Actualmente, la técnica LB es considerada como una herramienta muy útil para la construcción de dispositivos supramoleculares con aplicaciones en diferentes áreas como óptica no lineal, sensores, electrónica molecular y fotocromismo, así como la caracterización de compuestos anfifílicos<sup>157-162</sup>.

### 1.2.2. Formación de películas de Langmuir

La formación de monocapas en la interfase aire-agua y líquido-líquido se basa en la insolubilidad de las moléculas que las forman y, sobre todo, en la estructura anfifílica de las mismas, es decir, poseen una parte apolar hidrofóbica (una o varias cadenas alifáticas), y otra polar hidrofílica (grupos funcionales tipo ácido, alcohol o amina).<sup>150,163-165</sup> Mediante la técnica de Langmuir, la preparación de las monocapas se efectúa añadiendo una cantidad determinada de moléculas anfifílicas sobre la superficie acuosa, disueltas en un disolvente volátil e inmiscible en agua, las cuáles ocupan toda la superficie disponible (Figura 10). En este proceso, la elección del disolvente o mezcla de disolventes es importante, ya que debe favorecer la máxima dispersión de las moléculas sobre el agua.<sup>166</sup> Una vez se evapora el disolvente, cabe esperar que la disposición de las moléculas en la monocapa sea aquella en la que su situación energética resulte más favorable, esto es, con los grupos polares inmersos en la subfase acuosa y las colas hidrofóbicas fuera de la misma.<sup>164</sup>

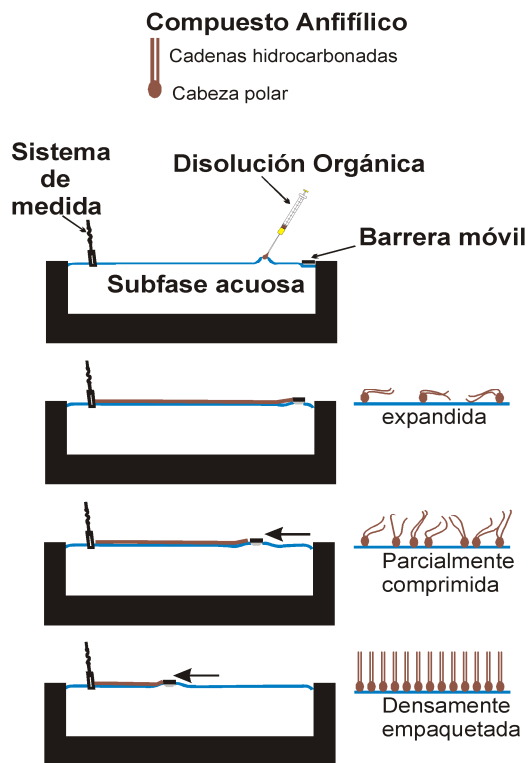


Figura 10. Formación de películas de Langmuir en la interfase aire-agua

En este momento, la tensión superficial ( $\gamma$ ) de la zona cubierta por la monocapa disminuye respecto a la tensión superficial de la superficie del agua limpia ( $\gamma_0$ ) y como consecuencia, se mide la presión superficial ( $\pi$ ) definida por

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \tag{1}$$

En principio cualquier método para determinar la tensión superficial puede ser usado para medir la presión superficial. En la práctica se utilizan dos tipos de sistemas, el tipo Wilhelmy<sup>167-168</sup> y el tipo Langmuir.<sup>148</sup> siendo el tipo Wilhelmy el utilizado en esta memoria. Tras la evaporización del disolvente, la monocapa se comprime reduciéndose el área superficial disponible, la densidad superficial de las moléculas incrementa, disminuye  $\gamma$  y aumenta  $\pi$ . De esta manera, la representación de  $\pi$  frente al área por molécula ( $A$ ) aumenta cuando el área disminuye (ver Figura 11), siendo la analogía bidimensional de una isoterma presión–volumen.

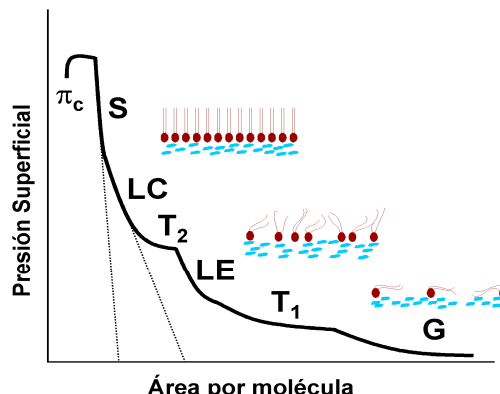


Figura 11. Ejemplo de Isoterma presión superficial-área ( $\pi$ -A)

Las isothermas presión superficial-área ( $\pi$ -A) dan información acerca de la estabilidad de la monocapa en la interfase aire-agua, así como de la organización de las moléculas en la monocapa y las interacciones entre ellas.

A partir de las isothermas  $\pi$ -A se obtienen dos parámetros muy importantes. Por una parte, el valor del área límite, obtenido por extrapolación del tramo de mayor pendiente de la isoterma a presión superficial cero, que corresponde al área ocupada por una molécula en una situación de máximo empaquetamiento (líneas de puntos en la Figura 11). Por otra, el valor máximo de presión superficial al cual la monocapa pierde su estabilidad, conocido con el nombre de “presión de colapso” ( $\pi_c$  en la Figura 11).

Las isothermas presión superficial-área muestran distintas regiones que corresponden a los diferentes estados de organización o fases en los que se encuentra la monocapa, así como regiones en las que coexisten dos fases.<sup>163</sup>

En la Figura 11, se muestra una isoterma  $\pi$ -A en la que se indican, de forma idealizada, las distintas fases para una sustancia anfifílica simple, y que son descritas a continuación:

- **Gaseosa (G):** A muy bajas presiones superficiales, las moléculas se encuentran bastante diluidas en el seno de la monocapa y las interacciones entre ellas son débiles, constituyendo una fase denominada gas bidimensional.

- **Líquido:** Cuando la presión superficial aumenta se llega a una fase fluida muy compresible, en la que las moléculas experimentan unas fuerzas atractivas lo suficientemente intensas como para que empiecen a adoptar una estructura compacta, formándose lo que se llama líquido expandido (LE). Entre estas dos fases descritas ocurre un proceso parecido a la condensación de un gas, es decir, una zona de coexistencia de ambos estados, G + LE ( $T_1$ ), donde la presión superficial es constante, coherente con una transición de primer orden desde el estado G al estado LE.<sup>169-170</sup>

Aumentos posteriores de la presión, dan lugar a un estado menos compresible y más ordenado, conocido como líquido condensado (LC). La organización de la monocapa es compacta y la parte hidrófoba de las moléculas se orienta perpendicularmente a la interfase. De nuevo, puede observarse una segunda transición de fase entre la situación de líquido expandido y la de líquido condensado, LE + LC ( $T_2$ ), cuya naturaleza ha sido objeto de polémica durante muchos años, estando descrita unas veces como transición de primer orden<sup>171-172</sup> y otras como transición de alto orden.<sup>164,173</sup>

- **Sólido (S):** Al continuar comprimiendo la monocapa, y antes de que ésta llegue al colapso, se alcanza un estado sólido (S), donde la película es muy rígida y las cadenas hidrófobas forman un apilamiento compacto.

No obstante, hay que indicar que el número y la complejidad de las fases que se observan en una isoterma variará en función del sistema estudiado, así como de las condiciones experimentales bajo las cuales se realizan las isotermas.

La morfología originada por la coexistencia de estados en una monocapa puede visualizarse usando microscopia de fluorescencia, técnica que necesita de una sustancia sonda fluorescente,<sup>174</sup> o la microscopia de ángulo Brewster (BAM),<sup>175,176</sup> una técnica de gran potencialidad desarrollada en los últimos años.

El método tradicional para la formación de películas de Langmuir requiere el empleo de moléculas anfifílicas. De esta forma, la gama de moléculas que podían formar monocapas estables era limitada. En las últimas décadas, se han desarrollado métodos que permiten utilizar una gran variedad de moléculas para la

formación de este tipo de películas, incluso moléculas solubles en agua. Estos métodos están basados en la construcción de monocapas complejas, donde los componentes de la monocapa se organizan bajo control externo y atendiendo a las interacciones intermoleculares específicas de cada sistema. Uno de los métodos propuestos consiste en añadir componentes solubles en la subfase acuosa de forma que dicho componente pueda adsorberse sobre una matriz lipídica seleccionada, y así retenido en la interfase. Más efectivo, sin embargo, se ha mostrado el método denominado de coesparcimiento, en el cual el adsorbato no se añade a la subfase acuosa, sino que se coesparce mezclado con el lípido sobre la superficie del agua,<sup>177-180</sup> de tal forma que el colorante queda retenido en la interfase mediante interacciones, principalmente, electrostáticas. Con estos métodos, se amplía el rango de moléculas que pueden ser estudiadas mediante la técnica de Langmuir. Existe, sin embargo, una limitación al uso de monocapas mixtas basada en la no-homogeneidad del sistema.

### 1.2.3. Técnicas de caracterización de monocapas

Además de las medidas de presión superficial en la balanza de Langmuir, existen otras técnicas muy útiles para la caracterización de películas superficiales en la interfase aire-agua.

En la Tabla 1, adaptada de la referencia,<sup>174</sup> se recogen algunas de las técnicas más importantes utilizadas para la caracterización de las monocapas en la interfase aire-agua, así como los parámetros que se miden y la información obtenida.

TÉCNICAS	PARÁMETRO MEDIDO	INFORMACIÓN
Presión Superficial	$\pi$ versus $A$	Área por molécula, presión de colapso, estado de la monocapa
Potencial Superficial	$\Delta V$ versus $A$	Dipolos superficiales, orientación de los grupos polares
Reflexión	$\Delta R$	Densidad, orientación y agregación del colorante
Viscosidad superficial	$\eta_s$	Cambios de viscosidad
Elipsometría	Polarización de la luz reflejada	Índice de refracción y espesor de la monocapa
Difracción de rayos X Y Difracción de neutrones	Reflectividad	Espaciado y estructura en capas empaquetadas
Generación de segundos armónicos	Polarización de la susceptibilidad del segundo armónico	Valor medio del ángulo entre el eje de la molécula y la normal a la interfase
Espectroscopia IR con transformada de Fourier	Reflectividad	Orientación media de las cadenas alifáticas de las moléculas en la monocapa
Microscopia de fluorescencia	Fluorescencia de una molécula sonda	Estructura de la monocapa y comportamiento de las fases
Microscopia de Angulo Brewster (BAM)	Reflectividad	Morfología de la monocapa y comportamiento de las fases

Tabla 1. Técnicas de Caracterización de Monocapas en la Interfase Aire-Agua

A continuación se describen con más detalle aquellas técnicas que han sido utilizadas en el trabajo presentado en esta Memoria.

### Balanza de Langmuir

La balanza de Langmuir es una de las herramientas más usadas para medir propiedades físico químicas de moléculas anfifílicas en las interfases aire-agua y líquido-líquido bajo determinadas condiciones experimentales. Esto incluye

información sobre áreas moleculares, interacciones intermoleculares ó resistencia de películas a la ruptura. Mediante esta técnica podemos obtener registros de isothermas presión superficial-área ( $\pi$ -A) y las curvas de estabilidad de área frente al tiempo, a presión superficial constante, lo que constituye el primer paso en la caracterización de una monocapa que se forme en la interfase aire-agua. En general, las moléculas anfifílicas son esparcidas sobre la subfase acuosa usando un disolvente adecuado. Dicho disolvente debe poseer determinadas propiedades. La primera de ellas es que su coeficiente de esparcimiento sobre la subfase debe ser positivo. El disolvente debe dispersar las moléculas formadoras de monocapas, así como asegurar que dichos anfifílicos estén en el estado monomérico en la superficie. Además es esencial que sea químicamente inerte respecto a la sustancia formadora de monocapas y la subfase, y que sea adecuadamente volátil y evaporarse en pocos minutos.

Este instrumento consta básicamente de los siguientes elementos (figura 12):

- Una cuba de material plástico (Teflón) (1), donde se aloja el líquido que constituye la subfase (normalmente agua ultrapura o una disolución acuosa), y sobre el que se deposita la disolución que contiene el material que va a formar la película.
- Una o dos barreras móviles (2) que son las encargadas de comprimir la monocapa y que separan la superficie de trabajo ( $S_T$ ) (donde se esparce la película) de la superficie limpia ( $S_L$ ).
- Un sistema de medición de presión superficial (3).

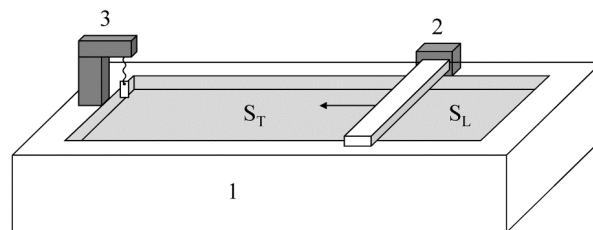


Figura 12. Ejemplo de balanza de Langmuir con una barrera móvil

Recientemente, modificaciones instrumentales han hecho posible utilizar la técnica de Langmuir para estudiar las propiedades de películas de surfactantes en

la interfase liquido-liquido.<sup>181</sup> Introduciendo una segunda fase líquida las propiedades interfaciales de la película estarán en función del balance hidrofílico-hidrofóbico del surfactante. En contraste con los sistemas aire-agua, compuestos muy hidrofóbicos estarán forzados de esta manera a irse a la fase oleosa antes que mantenerse estrechamente en contacto en la interfase y como consecuencia la densidad de anfifílicos será más baja que en la interfase aire-agua. Respecto a la estabilidad de la emulsión, esta será una aproximación más realista. La principal diferencia entre el sistema aire-agua y el sistema liquido-liquido es el diseño de la balanza. Como podemos observar en la figura 13, las barreras en el segundo caso tiene que contener huecos que permitan a la fase menos densa fluir cuando se comprimen las barreras. A su vez, en el sistema utilizado en nuestro caso, un sistema especial fabricado en PTFE, era introducido dentro de la balanza para facilitar la separación de fases mientras que las barreras no eran perforadas.

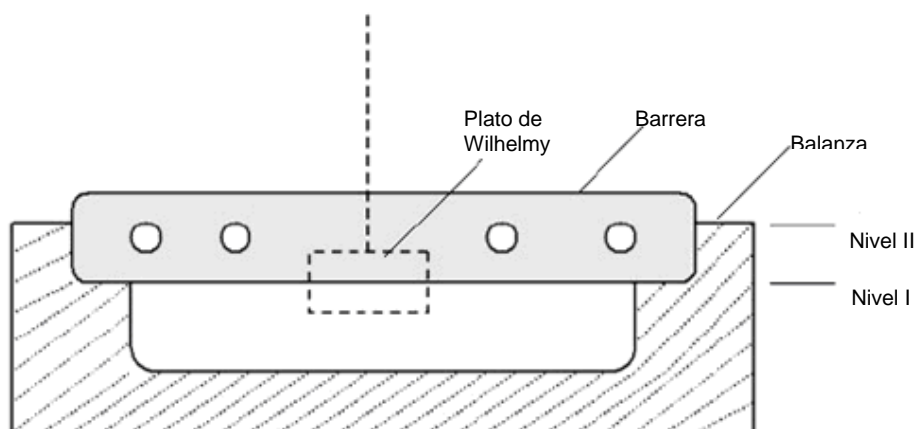


Figura 13. Esquema de balanza de Langmuir acoplada para líquido-líquido

Como sistema de medida de presión superficial, se ha utilizado el sistema Wilhemy.<sup>167-168</sup> El dispositivo experimental está constituido por una lámina de papel que se encuentra parcialmente sumergida en la subfase y conectada, por el otro extremo, a una microbalanza electrónica de alta sensibilidad. De los tres tipos de fuerza a los que se encuentra sometida la lámina de papel, peso, empuje y tensión superficial, sólo esta última varía por la presencia de la monocapa sobre la subfase respecto de la subfase limpia. Por tanto, la diferencia entre la fuerza medida antes y después de esparcir la monocapa es únicamente debida a la diferencia de tensión superficial, que es precisamente la presión superficial.



### Espectroscopia de Reflexión

La espectroscopia de reflexión es una técnica muy útil en el estudio de monocapas en la interfase aire-agua,<sup>182-183</sup> ya que registra la reflexión producida por las moléculas que se encuentran en dicha interfase y que contribuyen a resaltar su reflexión. La reflexión en la interfase aire-agua se mide como la diferencia de reflexión producida por la parte de la interfase cubierta con la monocapa respecto a la reflexión de la parte de interfase limpia.

En el método aplicado en esta Memoria, se utiliza luz no polarizada, la cual se hace incidir de forma normal sobre la superficie del agua (ver Figura 14). Denominaremos  $R_S$  y  $R_{D,S}$  a las cantidades de radiación reflejadas en ausencia y en presencia de monocapa, respectivamente. Cuando la reflexión y la absorción son pequeñas, se cumple aproximadamente que<sup>183</sup>

$$R_{D,S} = R_S + R_D + A\sqrt{R_S} \quad (1)$$

donde  $R_D$  y  $A$  son la reflexión y la absorción propias de la monocapa, respectivamente. El término  $A\sqrt{R_S}$  representa la amplificación de la luz reflejada a consecuencia de la absorción. Asimismo,  $R_D \approx A \times A_M / 4$ , donde  $A_M$  es la absorción máxima.

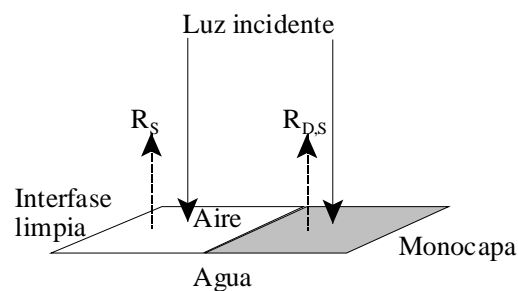


Figura 14. Esquema de método aplicado en espectroscopia de reflexión

$R_{D,S}$  y  $R_S$  se determinan simultáneamente en una misma experiencia, por lo que la medida experimental es directamente la diferencia entre ambas

$$\Delta R = R_{D,S} - R_S = A \left( \sqrt{R_S} + \frac{A_M}{4} \right) \approx A\sqrt{R_S} \quad (2)$$

En general, la absorción de la monocapa es lo suficientemente pequeña

como para despreciar el término  $A_M/4$ . Asimismo, en este caso, absorción y absorbancia están relacionadas mediante el factor numérico 2.303, por lo que

$$\Delta R = 2.303 \times 10^3 f_o \varepsilon \sqrt{R_s} \Gamma \quad (3)$$

donde  $\varepsilon$  representa la absorptividad molar en sus unidades habituales ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $\Gamma$  es la concentración superficial en  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ , el factor  $10^3$  da cuenta del cambio de unidades necesario para que  $\Delta R$  sea adimensional y, por último,  $f_o$  es el factor de orientación. Este factor compara las orientaciones promedio del dipolo de transición en disolución y en la interfase aire-agua y, su introducción es necesaria ya que, la absorptividad molar se define como la que posee el cromóforo en disolución. De manera general, cuanto mayor sea el ángulo ( $\theta$ ) entre el dipolo y la interfase menor será el valor de  $f_o$ . La obtención de una relación analítica entre  $f_o$  y el ángulo de orientación ( $\theta$ ) requiere conocer el ángulo y disposición mutuos de los dipolos de transición dentro de la molécula.

### Microscopia de Angulo Brewster (BAM)

La microscopia de ángulo Brewster es una herramienta excelente para el estudio de monocapas, ya que sólo registra la reflectividad debida a las moléculas situadas en la interfase aire-agua.<sup>184-195</sup> La reflectividad en la interfase de dos medios no absorbentes e isotrópicos se define como la relación entre la fracción de intensidad reflejada e intensidad incidente.<sup>196</sup> Esta relación depende de la polarización de la radiación y del ángulo de incidencia. El fenómeno de polarización por reflexión se produce cuando un haz de luz no polarizada incide desde un medio con índice de refracción  $n_1$  en un medio de mayor índice de refracción  $n_2$ , con un ángulo  $i$  tal que el rayo refractado forma un ángulo recto con el reflejado. Además, la polarización producida por este fenómeno es siempre perpendicular al plano de incidencia (polarización s). Aplicando la condición anterior a la ley de Snell ( $n_1 \sin i = n_2 \sin r$ ), se obtiene la ley de Brewster ( $\text{tg} i = n_2 / n_1$ ,  $n_2 > n_1$ ), esquematizada en la Figura 15.

La microscopia de ángulo Brewster se basa en este principio. Cuando se hace incidir un haz de luz en la interfase aire-agua con polarización paralela al plano de incidencia (polarización p) y con el ángulo Brewster de esta interfase ( $i = 53.1^\circ$ ), toda la radiación es transmitida, no produciéndose reflexión alguna. Si ahora

se esparce una monocapa de moléculas sobre la subfase acuosa se forma una nueva interfase, donde los índices de refracción son  $n_{\text{aire}}$  y  $n_{\text{monocapa}}$ , y en la que el ángulo Brewster disminuye ligeramente. En estas condiciones, y si mantenemos el ángulo de incidencia original, parte de la luz se refleja, debido únicamente a la presencia de la monocapa. Si, a continuación, esta radiación es recogida por una cámara, su posterior análisis puede aportar valiosa información acerca de la organización molecular dentro de la película. Así, por ejemplo, teniendo en cuenta que la polarizabilidad de una cadena hidrocarbonada extendida es mayor a lo largo del eje que perpendicular al mismo, la anisotropía óptica de los dominios puede ser observada mediante BAM. Esta técnica frente a otras como la microscopía de fluorescencia ofrece mayor contraste en aquellos dominios con diferente orientación azimutal.<sup>174</sup>

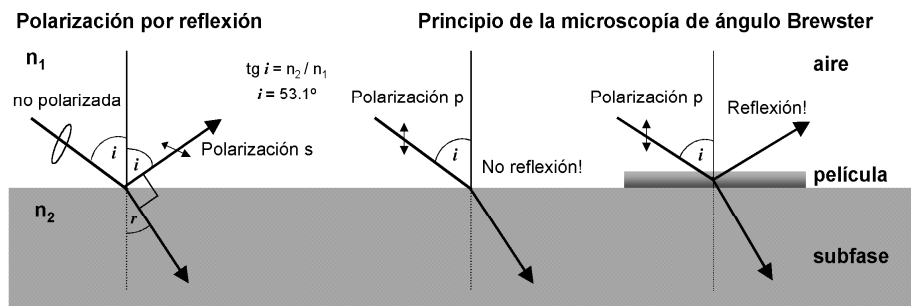


Figura 15. Esquema simplificado de la ley de Snell

#### 1.2.4. Transferencia de películas delgadas a sustratos sólidos (películas de Langmuir-Blodgett)

Existe un gran interés hacia la construcción de sistemas formados por moléculas que interactúan entre sí como partes de una máquina. Son los denominados ensamblajes moleculares organizados. Una forma sencilla de construir estos sistemas es mediante la incorporación de moléculas activas en monocapas de matrices lipídicas apropiadas, y ensamblarlas en monocapas de una manera predeterminada. Cada monocapa es producida en la interfase aire-agua mediante esparcimiento de las moléculas de una forma adecuada, tal y como se ha descrito en el apartado anterior, para posteriormente ser fijada sobre un soporte sólido formando estructuras supramoleculares con características definidas.

**Mecanismos o métodos de transferencia**

Con el objeto de construir, ensamblar y manipular películas simples, preparadas previamente en la interfase aire-agua, Langmuir y Blodgett desarrollaron la denominada técnica LB, de Langmuir-Blodgett, dando lugar a las denominadas películas LB.<sup>150,156</sup> Sin embargo, la posibilidad de construir sistemas organizados complejos mediante el ensamblaje de monocapas, de manera controlada, mediante la técnica LB, fue impulsada a principios de los 60 debido, en gran parte, al trabajo realizado por Kuhn y col.<sup>197</sup>

Este interesante campo ha experimentado un rápido desarrollo durante los pasados 30 años. Varias revisiones,<sup>155,156,197</sup> así como los proceedings de las conferencias internacionales sobre “*Langmuir-Blodgett films*”, proporcionan un fácil acceso a la literatura mas reciente.

La técnica de LB consiste en colocar un soporte sólido perpendicular a la interfase aire-agua cubierta por la monocapa que se va a transferir, y mediante inmersión y/o emersión, de dicho soporte, las moléculas se van depositando sobre el sustrato sólido (Figura 16). Durante la transferencia se hace avanzar la barrera móvil para compensar la pérdida de moléculas y mantener constante la presión superficial (mecanismo feed-back).

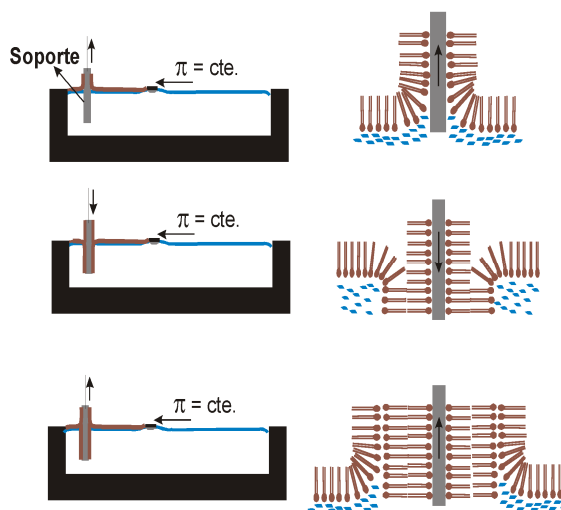


Figura 16. Deposición de películas sobre sustrato sólido

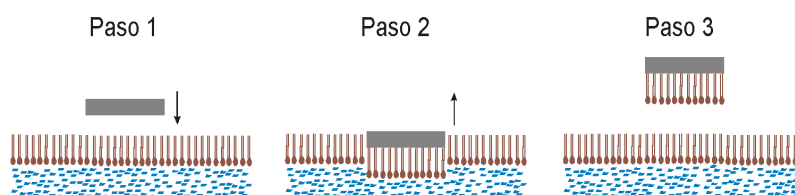


Figura 17. Esquema de la técnica de deposición horizontal de películas delgadas

Langmuir y Schaefer<sup>198</sup> describieron una técnica de deposición horizontal (Figura 17), en la que un soporte hidrofobizado se sitúa de forma paralela a la superficie cubierta por la monocapa. Así, la transferencia de la monocapa se efectúa con el levantamiento del soporte de la interfase.

En la bibliografía se pueden encontrar otros métodos de transferencia<sup>164</sup> en los que la interacción existente entre la subfase, monocapa y sustrato sólido cambia con respecto a los anteriores. Así, se encuentra el método de contacto de Schulman<sup>199</sup> y el de Kossi y Leblanc,<sup>200</sup> quienes han publicado una técnica que combina la de deposición vertical con la de contacto para la fabricación de sistemas modelo de membrana.

Finalmente, el proceso de fabricación de películas cada vez más complejas en diferentes interfases (líquido-gas, sólido-líquido, sólido-gas y líquido-líquido) tiene que tener en cuenta el método denominado *auto-organización* o autoensamblaje, puesto que es una técnica muy útil en la arquitectura e ingeniería supramolecular. La combinación de esta técnica junto con la de LB abre un amplio abanico de posibilidades dentro de este campo.

### Parámetros que condicionan el proceso de transferencia

El método de Langmuir-Blodgett (LB) es una técnica clásica en Química de Superficies, a pesar de lo cual aún no se conocen todos los mecanismos por los que las monocapas en la interfase aire-agua se transfieren a los sustratos sólidos.<sup>157,158</sup> Así, las interacciones moleculares implicadas en la deposición de la primera capa pueden ser bastante diferentes de las responsables de la transferencia de las siguientes. Para algunos materiales, la deposición de la película

parece estar asociada con un cambio de fase, desde una fase bidimensional líquido cristalino sobre la interfase acuosa a una forma sólida cristalina fuertemente empaquetada sobre el sustrato. Sin embargo, después de muchas evidencias experimentales y tratamientos teóricos, no siempre pueden explicarse fenómenos como los diferentes modos de transferencia y la velocidad a la que los diferentes materiales pueden depositarse. La fabricación de películas LB lleva consigo un alto grado de experimentalidad para conseguir una buena deposición de las monocapas, así como una buena calidad de las mismas, controlando cuidadosamente todas las variables experimentales relacionadas con éstas para alcanzar los mejores resultados. Estas variables pueden ser: estabilidad y homogeneidad de las moléculas que forman la monocapa; composición, fuerza iónica, pH, temperatura de la subfase; naturaleza del sustrato (estructura y carácter hidrofóbico o hidrofílico); velocidad de inmersión y emersión del soporte; ángulo de penetración del sustrato en la subfase; presión de compresión durante el proceso de deposición; número de monocapas transferidas.

### **Parámetros de transferencia**

En la Figura 18 se muestra la deposición de una monocapa sobre un soporte sólido. En este caso, el sustrato es hidrofílico y la primera monocapa se transfiere cuando el sustrato es sacado de la subfase, por lo que dicho sustrato tendría que estar localizado dentro de la subfase antes de esparcir la monocapa. Como se observa en la Figura 18 (izquierda), el ordenamiento de la película es centro-simétrico, estableciéndose una configuración cabeza-cabeza y cola-cola en las sucesivas transferencias. Este modo de deposición se denomina de tipo Y.<sup>201</sup> En la bibliografía<sup>157,158</sup> se encuentra además la deposición de tipo X, en la cual la deposición de la monocapa se efectúa únicamente en la inmersión del soporte a través de la interfase, y la deposición de tipo Z, en la que la monocapa se transfiere solamente al emerger el sustrato de la subfase. Las películas que se consiguen son no-centrosimétricas (Figura 18, centro y derecha). Asimismo, también se han observado deposiciones mixtas, por ejemplo, una deposición XY se refiere a la transferencia de la monocapa al sustrato cuando éste se introduce en la subfase y una transferencia parcial al sacar el soporte.

El uso de esta clasificación caracteriza cualitativamente la deposición de una monocapa. No obstante, podemos complementar la descripción de este proceso mediante la denominada relación de transferencia,  $\tau$ , dada por Langmuir y colaboradores:

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (4)$$

donde  $A_L$  es la disminución del área ocupada por la monocapa sobre la interfase aire-agua, a presión constante, y  $A_S$  es el área cubierta del sustrato sólido. Hay autores que hablan de una relación de deposición aparente debido a fenómenos de desorción, evaporación, colapso, disolución de las moléculas en la subfase que tienen lugar en el momento de la transferencia, o incluso después de transferirse.

Hönig<sup>202</sup> sugirió otro parámetro con el fin de evaluar la contribución de los modos de deposición que hemos descrito:

$$\phi = \frac{\tau_u}{\tau_d} \quad (5)$$

donde  $\tau_u$  y  $\tau_d$  son las relaciones de transferencia obtenidas en la emersión e inmersión del soporte sólido, respectivamente. De esta manera, en una transferencia de tipo Y puro,  $\phi=1$ ; para una transferencia de tipo X puro,  $\phi=0$ ; para una transferencia de tipo Z,  $\phi$  es infinito.

Tendría que indicarse que el ordenamiento molecular final en una capa LB no siempre es como aparece en el diagrama. Así por ejemplo, para ácidos grasos y mediante difracción de rayos X se ha revelado que el espaciado entre los grupos polares hidrofílicos es aproximadamente igual al doble de la longitud de la cadena hidrocarbonada, tanto para multicapas tipo X como Y, lo que indica una reorganización de las moléculas en la película depositada.

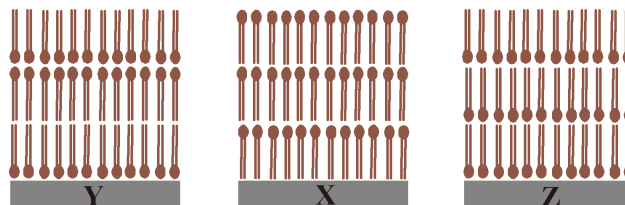


Figura 18. Ejemplos de deposiciones sobre sustratos sólidos tipo Y, X y Z.

### Técnicas de caracterización de películas depositadas

Una vez formada la película LB, para controlar su arquitectura y organización, es necesario conocer los diferentes factores que afectan a la estructura supramolecular de la misma. Con este objeto se pueden utilizar diversas técnicas de caracterización, muchas de las cuales han sido referidas previamente para el estudio de monocapas en la interfase aire-agua (Tabla 2). Así, encontramos técnicas de espectroscopia como: Espectroscopia de adsorción UV-Vis, usando luz polarizada y no polarizada; Espectroscopia I.R. con transformada de Fourier y Raman (SERS); Elipsometría; Espectrometría de masas; Difracción de Rayos X; Microscopias de ángulo Brewster (BAM), electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), de efecto túnel (STM) y, de fuerza atómica (AFM).<sup>158,168,175,176,197,203-205</sup>. A continuación se describen con mayor detalle aquellas empleadas en esta memoria.

La continua controversia sobre el peso molecular real de los asfaltenos ha hecho que técnicas que se utilizaron en los años 80 y 90 (VPO, GPC, etc...) hayan quedado obsoletas en los tiempos actuales, debido a la facilidad para la agregación de estos compuestos. En la actualidad, otro grupo de técnicas basadas en el análisis de masas (LDI-MS, MALDI) de los asfaltenos está cobrando una importancia relevante en este campo, ya que la posibilidad de trabajar con muestras diluidas facilita mucho la determinación de pesos moleculares monoméricos y sin posibilidad de agregación.

**LDI - MS** (Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry) es el proceso por el cual se irradia con luz láser continua o en pulsos, un área pequeña de una muestra sólida con el fin de inducir la desorción e ionización de especies moleculares que serán examinadas en general mediante un espectrómetro de masas.

Un láser es un dispositivo capaz de producir radiación electromagnética coherente y de alta densidad y con una longitud de onda bien definida. Los láseres empleados en experimentos de desorción son en general pulsados, con anchuras temporales de unos pocos nanosegundos y frecuencias de repetición del orden de



Hz. El haz obtenido es estrecho y puede ser focalizado en un área muy pequeña, con lo que la densidad de radiación por unidad de área es muy alta. Existen también láseres continuos, en los que la energía emitida por unidad de área es menor. Cualquier sustancia situada en el área enfocada por el láser y capaz de absorber la radiación de longitud de onda emitida, absorberá gran cantidad de energía en un corto periodo de tiempo, con lo cual sus moléculas verán incrementada su energía interna tan rápido que no existirá tiempo para que dicha energía se disipe por transferencia de calor. Parte del exceso de energía se convertirá en energía cinética provocando que las moléculas sean desorbidas y abandonen el área de irradiación.

Algunas de las moléculas ven tan aumentada su energía interna que son capaces de perder un electrón y transformarse en iones tras la absorción de la radiación láser o en diversos procesos de transferencia de energía durante el proceso de desorción, a menudo tras abandonar la superficie de la muestra. A continuación, la muestra es conducida a un tubo de tiempo de vuelo (TOF) y analizada en un detector de masas.

**MALDI** (Matriz-Assisted Laser Desorption/Ionization) es una variante de la LDI que consiste en el empleo de una sustancia que llamamos “matriz”, cuyo espectro de absorción solapa con la radiación emitida por el láser, por lo que será capaz de desorberse e ionizarse rápidamente tras ser irradiada tal como se describía antes. La sustancia objeto de nuestro estudio es mezclada con el compuesto matriz, de manera que quede muy diluida en su seno. Dejando evaporar el disolvente permitiremos que ambas cristalicen juntas. La energía absorbida por la matriz tras ser irradiada se transmitirá al analito, permitiendo su desorción y evitando a la vez su fragmentación. De esta manera, el analito será literalmente arrastrado por la matriz durante el proceso de desorción. Junto con esto, las matrices son normalmente sustancias ácidas capaces de ceder protones al analito, permitiendo así su ionización suave y su detección en el espectrómetro de masas. Como se verá en esta memoria, esta técnica puede ser muy útil cuando la muestra es preparada por deposición L-B.

Por otro lado, La Microscopia Electrónica de Barrido (**SEM**) se ha utilizado en el análisis de diversas superficies y da información sobre la morfología de las

muestras, permitiendo una resolución de unos miles de Å, dependiendo de la naturaleza de la muestra.

En esta técnica la superficie es barrida por un haz de electrones focalizados sobre una determinada zona de la muestra. Cuando un haz de electrones, de suficiente energía, interacciona con la materia, se producen diferentes señales que nos proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos de la superficie. Normalmente el detector utilizado es un tubo de rayos catódicos, de tal forma que la intensidad de la imagen varía, en cada punto con la intensidad del haz de electrones generado en la superficie.

Los electrones que rebotan elásticamente sobre la superficie se denominan *electrones retrodispersados*. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz de luz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad de la señal). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico ( $Z$ ) se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

Los electrones arrancados a los átomos de la muestra por la acción del bombardeo de electrones del haz primario se denominan *electrones secundarios*. Nos proporcionan información acerca de la topografía superficial. Es la señal con la que comúnmente obtenemos una imagen de la muestra. Debido a la baja energía de los electrones secundarios, en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar a nuestro detector. Por tanto la señal de secundarios procede de la misma superficie y de una pequeñísima zona por debajo de ella, en torno a unos pocos nanómetros.

La Microscopia de Fuerza Atómica (**AFM**) sondea la superficie de una muestra con una punta muy aguda, de un par de micras de largo y menos de 100 Å de diámetro. La punta se localiza al final del brazo del cantilever de 100 a 200 micras de largo. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el

cantilever se doble o flexione. Un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico de la muestra, siendo esto una herramienta básica para la visualización y caracterización de muestras nanométricas. Uno de los problemas que presenta la técnica AFM es el deterioro que ocasiona en algunas muestras por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra. Para solventar este problema se utiliza una variante de la técnica AFM conocida popularmente como *Tapping Mode*. En esta aplicación, la punta está en intermitente contacto con la superficie a la vez que la barre.

Una descripción más detallada de cada una de las partes la podemos ver a continuación:

**Cabezal.-** El cabezal es el lugar donde se encuentra todo el sistema óptico del microscopio. En el cabezal se encuentra situado el diodo emisor del láser y el fotodiodo detector del mismo, una vez éste ha sido reflejado sobre la palanca.

**Palanca y punta.-** La sonda de AFM es una punta afilada que permite rastrear la superficie de una muestra. La punta presenta una estructura de pirámide invertida con una altura de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  que finaliza en un vértice redondeado de entre 20 y 40 nm de diámetro. Las puntas de AFM suelen estar formadas por silicio o nitruro de silicio, materiales fácilmente funcionalizables. La punta se encuentra unida al extremo de una palanca flexible y reflectante, que permite la oscilación de la punta a frecuencias determinadas y dependientes de la constante y de la masa de la palanca.

**Celda.-** La celda es el soporte en el que se coloca la palanca para realizar el rastreo de la muestra. Existen diferentes tipos de celdas según la aplicación para las que se usen, en general, pueden ser agrupadas en dos tipos: aire y líquido. Las celdas de aire se utilizan básicamente como soporte de la palanca, mientras que las celdas de líquido se emplean como soporte de la palanca y como posible sistema de conducción de líquido, a través de ellas, hacia la muestra.

**Láser.-** El láser es un haz coherente y monocromático de fotones muy focalizado. El láser se focaliza hacia la palanca, reflejándose en su superficie e incidiendo en el

detector. A partir de las variaciones de posición del láser en el detector se corrige la posición de la muestra.

**Fotodiodo.-** El detector del microscopio de fuerza atómica es un fotodiodo que se encuentra dividido en cuatro cuadrantes. El láser reflejado por la palanca incide en el fotodiodo en un punto concreto, determinado por la diferencia de señal recibida entre los cuadrantes. Las variaciones de posición de la palanca son detectadas al provocar un cambio en el punto de incidencia original del láser.

**Piezoeléctrico.-** El piezoeléctrico o escáner es un sistema de control de la posición de la muestra respecto a la punta. Está formado por un material piezoeléctrico que permite mover la muestra en los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . El movimiento de la muestra se produce al aplicar un campo eléctrico oscilante en el piezoeléctrico, que lo hace oscilar a la misma frecuencia de excitación del campo eléctrico. La amplitud llega a ser máxima en algunas frecuencias, llamadas *frecuencias de resonancia*. El movimiento controlado de la muestra se produce debido a la forma del piezoeléctrico, que está constituido por dos cilindros concéntricos. El cilindro exterior se encuentra dividido en cuatro cuadrantes, que controlan el movimiento horizontal de la muestra mediante la aplicación selectiva de un voltaje en un cuadrante determinado. El movimiento vertical de la muestra se produce al aplicar voltaje en el cilindro interior.

**Sistema de retroalimentación.-** El sistema de retroalimentación o *feedback* es un circuito cerrado entre la muestra y el detector, que permite la corrección de la posición de la muestra a partir de las variaciones detectadas en la palanca. La finalidad del sistema de retroalimentación es mantener constante la señal de reflexión del láser en el fotodiodo.

Estas técnicas constituyen un grupo de herramientas muy importante dentro de este campo, puesto que mediante ellas no solo se obtiene información sobre la densidad de las moléculas soportadas, sino también de los detalles acerca de la estructura (orden), morfología (topografía) y composición, permitiendo determinar el tamaño, orientación e interacción entre los dominios formados, así como datos de los defectos de la película. Toda esta información ayuda a construir los modelos de organización de las moléculas en la película.

### 1.2.5. Asfaltenos en las interfases aire-agua y líquido-líquido

El comportamiento de los asfaltenos en la interfase aire-agua y líquido-líquido ha sido estudiado por varios autores. A finales de los 80, Leblanc y Thyron<sup>206</sup> fueron los primeros en elaborar isothermas  $\pi$ -A, utilizando para ello asfaltenos procedentes de Venezuela, observando la existencia de una película insoluble estable en la interfase aire-agua. Posteriormente Mohammed y colaboradores<sup>207</sup> también consiguieron obtener dichas isothermas, viendo que las monocapas de asfaltenos podían incluso soportar presiones cercanas a 60 mN/m sin romperse. Ya en 1998, Ese y colaboradores<sup>208-209</sup> llevaron a cabo una comparación de las propiedades formadoras de películas de los asfaltenos procedentes de distintas fuentes (petróleo del Mar del Norte, Venezuela y Europa continental) llegando a la conclusión de la existencia de dichas monocapas en todos los asfaltenos utilizados y del empaquetamiento más cerrado de los asfaltenos en comparación con las resinas. A su vez comprobaron la estabilidad de dichas monocapas, así como la diferencia en la presión superficial obtenida a medida que fueron incrementando las concentraciones dispersadas en la interfase. Por otro lado, Deghais y colaboradores<sup>210</sup> produjeron isothermas que les proporcionaron información sobre el efecto del disolvente y la temperatura en la forma de las isothermas. También se llevaron a cabo estudios de compresibilidad de las monocapas obteniendo una gran histéresis en todos los casos estudiados. Zhang y col.<sup>211</sup>, utilizando asfaltenos procedentes de crudo canadiense, han llevado a cabo un completo estudio en el cual además de construir isothermas  $\pi$ -A, estudios de histéresis y relajación de las monocapas, han obtenido imágenes de las monocapas de asfaltenos depositadas mediante la técnica LB, utilizando para ello la técnica AFM.

H. Parra-Barraza y colaboradores<sup>212</sup> han obtenido resultados de asfaltenos en la interfase aire-agua similares a los logrados por Ese y colaboradores<sup>209</sup>, encontrando los asfaltenos más rígidos en la interfase aire-agua que las resinas y las mezclas de ambos.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] [http://www.chevron.com/products/learning\\_center/crude](http://www.chevron.com/products/learning_center/crude)
- [2] Speight J.G., The chemistry and technology of petroleum 3. ed. 1998: Marcel Dekker, Inc. 875.
- [3] Doerffer, J. W., Oil spill response in the marine environment. 1992, Technical University of Gdansk, Poland.
- [4] Cormack, D., Response to marine oil pollution – review and assessment. 1999, Dordrecht, The Netherlands.
- [5] Nordvik, A. B., Simmons, J. L., Bitting, K. R., Levis, A., Kristiansen, T. S. Spill Sci. & Tech. 1996, 3, 3, 107.
- [6] Johnsen, E. E., Ronningsen, H. P., J. Pet. Sci. Eng. 2003, 38, 23.
- [7] Aske, N. Kallevik, H. Sjöblom, J. Energy fuels. 2001, 15, 1304.
- [8] Musser, B.J., Kilpatrick, P.K. Energy fuels. 1990, 12, 715.
- [9] Zaki, N., Schorling, P.C., Rahimian, I. Pet. Sci. Tech., 2000, 18, 945.
- [10] Lee, R.F., Spill Sci.Tech.Bull. 1999, 5, 117.
- [11] Sheu, Z.Y., Mullins, O.C., Asphaltenes: Fundamentals and applications: Plenum press. Ed: 1995. N.York. Chapter IV.
- [12] Andersen, S.I., Speight, J.G. Petroleum Science and technology, 2001, 19, 1.
- [13] Boussingault, J.B. Ann.Chim.Phys. 1837, 64, 141.
- [14] Richardson, C. Phys Chem. 1915, 19, 241.
- [15] Marcusson, J.Z. Angew.chem. 1919, 32, 113.
- [16] Marcusson, J.Z. Engelmann, Leipzig (1931).
- [17] Nellensteyn, F.J. The colloidal structure of bitumen. In The science of Petroleum; Oxford University Press: London, 1938; Vol. 4.
- [18] Bland, W.F., Davidson, R.L., Eds. Petroleum processing Handbook: McGraw-Hill: New York, 1967.
- [19] Sakhanov, A., Vassiliev, N., Pet.Zett.1927, 23, 1618.
- [20] Katz, M. Can J. Res.1934, 10, 435.
- [21] Mack, C. Phys.Chem.1932, 36, 2901.
- [22] Lerer, A. Combn. Liquids 1934, 9, 511.
- [23] Kirby, W. Soc. Chem. Ind. 1943, 62, 58.
- [24] Pfeiffer, J.P., Saal, R.N. Phys.Chem. 1940, 44, 139.
- [25] Hillman, E., Barnett, B. Proc. 4<sup>th</sup> Ann. Meet. ASTM 1937, 37, 2, 558.
- [26] Grader, R. Oel Kohle 1942, 38, 867.

- [27] Ray, B.R.; Witherspoon, P.A.; Gri, R.E. *Phys.Chem.*1957, 61, 1296.
- [28] Eiler, H. *Kolloid Z.Z.POLym.*1941, 97, 313.
- [29] Markhasin, I.L., Svirskaya, O.D.; Strads, L.N. *Kolloids –Z.*1969, 31, 299.
- [30] Dwiggins, C.W., Jr. *J. Phys.Chem*, 1965, 69, 3500.
- [31] Erdman, J.G., Hsanson, W.E., Yen, T.F. *J. Chem. Eng. Data* 1961, 6, 443.
- [32] Dickie, J.P., Yen, T.F.; *Anal. Chem* 1967, 39, 1847.
- [33] Pollack, S.S., Yen, T.F.; *Anal.Chem.*1970, 42, 623.
- [34] Yen, T.F. In the future of heavy crude oils and Tar Sands; Meyer, R.F., Steele, C.T., Eds.: Mc-Graw-Hill: New York, 1980.
- [35] Yen, T.F.; Chilingarian, G.V. Eds. *Asphaltenes and Asphalts*, 1; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- [36] Espinat, D., Rosenberg, E., Scarsella, M., Barre, L., Fenistein, D., Broseta, D., *Structures and Dynamics of asphaltene*, Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Eds., Plenum Press, N.York, 1998, Chapter V.
- [37] Speight, J.G., Moschopedis, S.E., *Fuel* 1980, 59, 440.
- [38] Bunger, J.W., Li, N.C., *Chemistry of asphaltenes: Advantage in chemistry series.*195; American chemistry society: Washinton. DC, 1981.
- [39] Sheu, E.Y., Storm, D.A., De Tar, M.M., *J. Non-Cristalline solids* 1991, 131, 347.
- [40] Anderson, S.I., Birdi, K.S., *Coll. Inter. Sci.*1991, 142, 497.
- [41]. Mullins, O.C., In *Structures and dynamics of asphaltenes*; Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Eds., Plenum Press: New York, 1998, Chapter 2.
- [42] Strausz, O.P., Mojelsky, T.W., Lown, E.M., *Fuel* 1992, 71, 1355.
- [43] Scotti, R., Montanari, L. *Structures and dynamics of asphaltenes*; Mullins, O.V., Sheu, E.Y., Eds.; Plenum press: New York, 1998, Chapter 3.
- [44] Mújica, V., Nieto, P., Puerta, L., Acevedo, S. *Energy fuels* 2000, 14, 632.
- [45] Acevedo, S., Escobar, G., Ranaudo, M., Pinate. J., Amorin, A. *Energy fuels* 1997, 11, 774.
- [46] Murgich, J., Abanero, J.A., Strautz, O.P. *Energy fuels* 1999, 13, 278.
- [47] Kowaleski, I., Vanderbroucke, M., Faulon, J.L., Taylor, J., Behar, F., Huc, A. *Rev 1'l.F.P* 1996, 51, 161.
- [48] Kleinitz, W., Andersen, S.I. Simulation of asphaltenes deposits in oil producing wells; presented at the 2<sup>nd</sup> International Conference on petroleum and Gas-phase behaviour. Copenhagen, August 28-31, 2000.
- [49] Murgich, J.; Rodríguez, M.J.; Aray, Y. *Energy fuels* 1996, 10, 68.

- [50] Yen, T.F., Erdman, J.G., Pollack, S.S. Anal. Chem. 1961. 33,11,1587.
- [51] Mullins, O.C., Sheu, E.Y., Hammami, A., Marshall G., Eds. .; Asphaltenes, Heavy oils, and Petroleomics, Springer. New York, 2007.
- [52] Espinat, D., Ravey, J.C., Guille, V., Lambard, J., Zemb, T., Cotton, J.P., Journal of physique IV, 1993. 3 (colloque C8), supplément au journal de physique I), 181.
- [53] Chang, C.-L. and S.H. Fogler. Langmuir, 1994,10, 1758.
- [54] Chang, C.-L. and S.H. Fogler. Langmuir, 1994, 10, 1749.
- [55] Mullins O. C., SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2005, Dallas, Texas, U.S.A.
- [56] Zhang, L.Y., Lawrence, S., Xu, Z., Masliyah, J.H. J. Coll. Inter. Sci. 2003, 264,128.
- [57] Strausz, O.P, Peng, P., Murgich, J. Energy Fuels 2002,18, 809.
- [58] Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquin, G., García, J.A., Tenorio, E., Torres, A. Energy Fuels, 2002,16, 1121.
- [59] Sato, S., Takanohashi, T. Energy Fuels 2005, 19, 1991.
- [60] Vazquez D., Mansoori, G.A., J. Pet. Sci. Eng. 2000, 26, 49.
- [61] Speight J.G. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Preprints 1981, 26, 825.
- [62] Sheu, E. Y., de Tar, M.M., Store, D.A., De Canio, S.J., Fuel. 1992, 71, 299.
- [63] Anderson, S.I., Speight, J.G. Fuel. 1993, 72, 1343.
- [64] Artok, L., Su, Y., Hirose, Y., Hosokawa, M., Murata, S., Nombra, M. Energy Fuels 1999,13,287.
- [65] Millar, J.T., Fisher, R.B., Thiyagarajan, P., Winans, R.E., Hunt, J.E. Energy Fuels, 1998,12,1290.
- [66] Sheu E.Y., Energy Fuels. 2002, 16, 74.
- [67] Robins C., Limbach P.A. Rapid. Commun. Mass. Spectrum. 2003, 17, 2839.
- [68] Tanaka, R., Sato, S., Takanohashi, T., Hunt, J.E., Winans, R.E. Energy Fuels 2004,18,1405.
- [69] Acevedo, S., Gutiérrez, L.B., Negrín, G., Pereira, J.C., Méndez, B., Delolme, F., Dessalces, G., Broseta, D. Energy Fuels 2005, 19, 1548.
- [70] Hortal, A.R., Martínez-Haya, B., Lobato, M. D., Pedrosa, J.M., Lago, S. J. Mass Spectrometry. 2006, 41, 7, 960.
- [71] Rogel, E., León, O., Torres, G., Espidel, J. Fuel 2000, 79, 1389.
- [72] Loh, W., Mohamed, R. S.; Ramos, A. C. S. Pet. Sci. Tech. 1999, 17,147.
- [73] León, O.; Rogel, E., Espidel, J., Torres, G. Energy Fuels 2000, 14, 6.



- [74] Andersen, S. I., Birdi, K. S. Coll. Inter. Sci. 1991, 142, 497.
- [75] Andersen, S. I., Stenby, E. H. Fuel Sci.Tech.Inter. 1996, 14, 261.
- [76] McLean, J. D., Kilpatrick, P. K. Coll. Inter. Sci. 1997, 189, 242.
- [77] McLean, J. D., Kilpatrick, P. K. Coll. Inter. Sci. 1997, 196, 23.
- [78] Park, S. J., Mansoori, G. A. Energy Sources 1988, 10, 109.
- [79] Yudin, I. K., Nikolaenko, G. L., Gorodetskii, E. E., Kosov, V. I., Melikyan, V. R., Markhashov, E. L., Frot, D., Briolant, Y. Pet. Sci. Eng.1998, 20,297.
- [80] Anisimov, M. A., Yudin, I. K., Nikitin, V., Nikolaenko, G., Chernoutsan, A., Toulhoat, H., Frot, D., Briolant, Y. J. Phys. Chem. 1995, 99, 9576.
- [81] Castillo, J., Fernández, A., Ranaudo, M. A., Acevedo, S. Pet. Sci. Eng. 2001, 19, 75.
- [82] Roux, J.-N., Broseta, D., Deme, B. Langmuir 2001, 17, 5085.
- [83] Ferworn, K. A., Svrcek, W. Y.; Mehrotra, A. K. Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 955.
- [84] Hammami, A., Phelps, C. H., Monger-McClure, T., Little, T. M. Energy Fuels 2000, 14,14.
- [85] Wang, J. X., Brower, K. R., Buckley, J. S. SPE Journal 2000, 5, 420.
- [86] Escobedo, J., Mansoori, G. A. SPE Production & Facilities 1995, 10, 115.
- [87] Leontaritis, K.J., Mansoori, G.A. In SPE Int. Symposium on oil field chemistry. 1987. San Antonio, Texas.
- [88] Koots, J.A., Speight J.G., Fuel, 1975, 54,179.
- [89] Sheu, E.Y., in Asphaltene-Fundamentals and Applications, E.Y. Sheu and O.C. Mullins, Editors.1995, Plenum: New York. Chapter X.
- [90] Ravey, J.C., Ducouret, G., Espinat, D. Fuel, 1988, 67, 1560.
- [91] Burya, Y.G., Yudin I.K., Dechabo V.A., Anisimov M.A. International journal of thermophysics, 2001, 22, 5, 1397.
- [92] Groezin, H., Mullins, O.C. Energy fuels 2000, 14, 677.
- [93] Zajac, G.W., Sethi, N.K., Joseph, J.T. Scan. Micros.1994, 8, 463.
- [94] Nielsen, B.B., Svrcek, W.Y., Mehrotra, A.K. Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 1324.
- [95] Thiyagarajan, P., Hunt, J.E., Winans, R.E., Anderson, K.B., Miller, T. Energy fuels 1995, 9, 829.
- [96] Hirschberg, A., DeJong, L.N.J., Schipper, B.A., Meijer J.G., Soc. Pet. Eng. J, 1984, 24, 3, 283.

- [97] Hammami, A., Phelps, C. H., Monger-McClure, T., Little, T. M. *Energy Fuels*. 2000, 14, 14.
- [98] De Boer, R. B., Leerloyer, K., Eigner, M. R. P., van Bergen, A. R. D. Cannes, 16-18 November 1992; European Petroleum Conference; 259.
- [99] Joshi, N.B., Mullins, O.C., Jamaluddin, A., Creek, J., McFadden, J. *Energy fuels* 2001, 15, 979.
- [100] Peramanu, S., Singh C., Agrawala M., Yarranton H.W., *Energy fuels*, 2001,15, 910.
- [101] Brandvik, P.J., Daling P.S., 1991. DIWO Report No.10, IKU Sintef Group, Trondheim, Norway, 48
- [102] Fingas, M., Fieldhouse, B.Mullin, J., 1994, in Proceeding of the artic marine Oilspill Program Technical Seminar. Environment Canada, Ottavwa, Ontario, 213.
- [103] Bobra, M., 1990 in Proceeding of artic and marine oil spill program (AMOP) technical Seminar, 6-8 June. Environment Canada, Minister of Supply and Services, Ottawa, Canada, 37.
- [104] Bobra, M., in Proceeding of 1991 International Oil Spill Conference. American Petroleum institute, Washinton, DC, 483.
- [105] Canevari, G.P., 1987. in Proceeding of 1987 International Oil Spill Conference. American Petroleum institute, Washinton, DC, 293.
- [106] Christopher, C.A., 1993. in: Walker, A.H., Ducey, D.L. Gould J.R., Nordvik, A.B.(Eds.), Formation and breaking of water-in-oil Emulsions: Workshop proceedings. MSRC Technical Report Series 93-108. Marine Spill Response Corporation, Washinton, DC, 63.
- [107] Durrel, G.S., Ostazeski, S.A., Uhlerr, A.D., Almas, I.J, Daling, P.S., Stromristiansen, T., Ordvik, A.B., 1994. In: proceedings of the Seventeenth Arctic and Marine Oil program (AMOP) Technical Seminar, vol.1.Envoroment Canada, Ottawa, Ontario, 39.
- [108] Eley, D.D., Hey, M.J., Symonds, J.D., Willison, J.H.M. *Coll. Surf. Sci.* 1976, 54, 462.
- [109] Eley, D.D. Hey, M.J., Symonds, J.D., *Coll. Surf.* 1988, 32, 87.
- [110] Fingas, M., Fieldhouse, B., Bobra, M, Tennyson, E., 1993. Formation and breaking of water-in-oil Emulsions: Workshop proceedings. MSRC Technical Report Series 93-108.Marine Spill Response Corporation, Washinton, DC, 97.
- [111] Fingas, M., Fieldhouse, B.Mullin, J., 1995, in Proceeding of 1995 Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washinton, DC, 829.

- [112] Gelot, A.Friesen, W., Hamza, H.A., Coll. Surf.1984, 12, 271.
- [113] Graham, D.E., 1988. Crude oils emulsions; their stability and resolution. In Ogden P.H. (Ed.), Chemicals in the Oil Industry. Special publication No. 67, Royal Society of Chemistry, London, 155.
- [114] Isaacs, E.E. and Chow, R.S., 1992.Practical aspects of emulsion stability. In: Schramm, L.L. (Ed.), Emulsions-Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Advances in Chemistry Series 231. American Chemical Society, Washinton, DC, 55.
- [115] Johansen, E.J., Skjarvo, I.M., Lund, T., Sjöblom, J., Soderlund, H., Bostrom. Coll. Surf. 1989, 34, 353.
- [116] MacKay, D. Formation and stability of water-in-oil emulsions. Report EE-93, Enviroment Canada, Ottawa, Ontario,1987, 42.
- [117] MacKay, G.M.D., Mclean, A.Y., Betancourt, O.J., Johnson, B.D., Journal of the institute of petroleum, 1973, 59, 164.
- [118] Payne, J.R., Phillips, C.R., 1985. Petroleum spills in the marine environment. In: The chemistry and formation of water-in-oil Emulsions and tar balls. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 148.
- [119] Sjöblom, J., Sönderlund, H., Lindbland, S., Johansen, E.J., SKjävö, I.M., Coll. Polym. Sci., 1990, 268, 389.
- [120] Schramm, L. L. Emulsions, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry; American Chemical Society: Washington DC, 1992.
- [121] Brandvik, P.J., Daling P.S., 1991.DIWO Report No.10, IKU Sintef Group, Trondheim, Norway,
- [122] Fingas, M., Fieldhouse, B.Mullin, J., 1994. in Proceeding of the artic marine Oilspill Program Technical Seminar. Environment Canada, Ottavwa, Ontario, 213.
- [123] Becher, P., ed. Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol. 1. 1983, Marcel Dekker: New York.
- [124] Sjöblom, J., ed. Emulsions- A fundamental and practical approach. NATO ASI Series. 1992, Kluwert Academic Publishers: Dordrect.
- [125] Lissant, L., ed. Emulsion and emulsion technology. Vol. 2. 1976, Marcel Dekker: New York.
- [126] Strassner, J.E. Pet. Tech.1968, 303.

- [127] Sjöblom, J., Urdahl O., Høiland H., Christy A.A., Johansen E.J. Prog. in Coll. Polym. Sci., 1990, 82, 131.
- [128] McLean, J.D., Kilpatrick, P.K. Coll. Inter. Sci., 1997,189, 2, 242.
- [129] McLean, J.D., Kilpatrick, P.K. Coll Inter. Sci., 1997, 196, 1, 23.
- [130] Singh, B.P., Energy Sources, 1997, 19, 783.
- [131] Fingas, M., Spill Sci.Tech. Bull.,1995, 2, 1,55.
- [132] Mohammed, R.A., Bailey A.I., Luckham, P.F., Taylor S.E. Coll. Surf. A, 1993,80, 237.
- [133] Eley, D.D., Hey, M.J., Symonds, J.D. Coll. Surf., 1988, 32, 87.
- [134] Kilpatrick, P.K., Spiecker M.P. Asphaltene Emulsions, in Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjöblom, Editor. 2001, Marcel Dekker, Inc.: New York.
- [135] Birdie, A.L., Wanders, T.H., Zegveld, W., Van der Heijde, H.B., Mar. Poll. Bull. 1980, 11, 343.
- [136] Bobra, M., Fingas, M., Tennyson, E., 1992.When oil spills emulsify. Chemtech 22, 236.
- [137] Jones, T.J., Neustadter, E.L. Whittingham, K.P. Can. Pet. Tech. 1978, 17, 100.
- [138] Djuve, J., Yang, X., Fjellanger, I.J., Sjöblom, J., Pelizzetti, E. Coll.Polym.Sci. 2001, 279, 232.
- [139] Daniel-David, D., Pezron, I., Dalmazzone, C., Noik, C., Clause, D., Komunjer, L. Coll. Surf. A. 2005, 270-271, 257.
- [140] Krawczyk, M.A. in Illinois Institute of Technology. 1990: Chicago.
- [141] Eow, J.S., Ghadiri, M., Sharif, A.O., Williams, T.J. Chem. Eng. 2001, 84, 173.
- [142] Barbour R. V., Petersen J. C. Anal. Chemistry, 1974, 46, 2, 273.
- [143] Boduszynski M. M., McKa J. F., Latham D. R. Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, 1980, 49, 123.
- [144] International Tanker Owners Pollution Federation Limited (ITOPF), 2002. Technical information paper. Fate of marine oil spills.
- [145] Jenkins, R.H., Grigson, S.J.W., McDougall, J., Heriot-Watt U., 1991. Proceedings of the First International Conference on Health, Safety & Environment

in Oil and Gas Exploration and Production, 11-14 November 1991, The Hague, The Netherlands, 437.

[146] Franklin, B. *Philos. Trans. R. Soc. London* 1774, 64, 445.

[147] Aitken, J. *Proc. R. Soc. Edimburgh* 1882, 12, 56.

[148] Rayleigh, L. *Philos. Mag.* 1890, 30, 386.

[149] Pockels, A. *Nature (London)* 1891, 43, 437.

[150] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1917, 39, 1848.

[151] Devaux, H. *Kolloid. Z.* 1932, 58, 260.

[152] Hardy, W. B.; Cambridge University Press, 1939; Vol. 508, p 550.

[153] Langmuir, I. *The Collected Works of Irvin Langmuir*; Pergamon Press: London, 1961; Vol. 1-12.

[154] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1918, 40, 1361.

[155] Rayleigh, L. *Philos. Mag.* 1899, 48, 321.

[156] Blodgett, K. *Phys. Rev.* 1937, 51, 964.

[157] Roberts, G. G. *Langmuir-Blodgett Films*; Plenum: New York, 1990.

[158] Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press: San Diego, 1991.

[159] Miyama, S.; Nalwa, H. S. *Organic Electroluminescent Materials and Devices*; Gordon and Breach: Amsterdam, 1997.

[160] Tang, C. W.; van Slyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913.

[161] Yang, Y. *MRS Bull.* 1997, 22, 31.

[162] Stapff, I. H.; Stümfplén, V.; Wendorff, J. H.; Spohn, D. B.; Möbius, D. *Liq. Cryst.* 1997, 23, 613.

[163] Adam, N. K. *The Physics and Chemistry of Surfaces*; 3rd ed.; Oxford University Press: London, 1941.

[164] Gaines, G. L. J. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; Wiley-Interscience: New York, 1966.

[165] Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*; Wiley-Interscience: New York, 1982.

[166] Ishii, T. *Thin Solid Films* 1989, 178, 47.

[167] Wilhelmy, L. *Ann. Phys.* 1863, 119, 177.

[168] Kuhn, H.; Möbius, D.; Bücher, H. In *Physical Methods of Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1972; Vol. 1.

[169] Kim, M. W.; Cannell, D. S. *Phys. Rev. A* 1976, 13, 411.

[170] Pallas, N. R.; Pethica, B. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1987, 83, 585.

- [171] Cadenhead, D. A.; Müller-Landau, F.; Kellner, B. M. Ordering in two Dimensions; Elsevier North Holland Publication, 1980.
- [172] Pallas, N. R.; Pethica, B. A. *Langmuir* 1985, 1, 509.
- [173] Albrecht, O.; Grulerand, H.; Sackmann, E. J. *Colloid Interface Sci.* 1981, 79, 2.
- [174] Knobler, C. M. *Adv. Chem. Phys.* 1990, 77, 397.
- [175] Hönig, D.; Overbeck, G. A.; Möbius, D. *Adv. Mater.* 1992, 4, 419.
- [176] Hénon, S.; Meunier, J. *Rev. Sci. Instrum.* 1991, 62, 936.
- [177] Hada, H.; Hanawa, R.; Haraguchi, A.; Jonezawa, Y. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 560.
- [178] Cordroch, W.; Möbius, D. *Thin Solid Films* 1992, 210/211, 135.
- [179] Ahuja, R. C.; Caruso, P.-L.; Möbius, D.; Wildburg, G.; Ringsdorf, H.; Philp, D.; Preece, J. A.; Stoddart, J. F. *Langmuir* 1993, 9, 1534.
- [180] Martín, M. T.; Prieto, I.; Camacho, L.; Möbius, D. *Langmuir* 1996, 12, 6554.
- [181] Murria, B.S., Nelson, P.V. *Langmuir*, 1996, 12, 5973.
- [182] Kuhn, H.; Möbius, D.; Bücher, H. en *Spectroscopy of Monolayer Assemblies*; Weissberger, A., Rossiter, B.W., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 1972; Vol.1 Part IIIB, 656.
- [183] Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 3701.
- [184] Hada, H.; Hanawa, R.; Haraguchi, A.; Jonezawa, Y. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 560.
- [185] Cordroch, W.; Möbius, D. *Thin Solid Films* 1992, 210/211, 135.
- [186] Ahuja, R. C.; Caruso, P.-L.; Möbius, D.; Wildburg, G.; Ringsdorf, H.; Philp, D.; Preece, J. A.; Stoddart, J. F. *Langmuir* 1993, 9, 1534.
- [187] Martín, M. T.; Prieto, I.; Camacho, L.; Möbius, D. *Langmuir* 1996, 12, 6554.
- [188] Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena*; Academic Press: New York London, 1961.
- [189] Vogel, V.; Möbius, D. *Thin Solid Films* 1988, 159, 73.
- [190] Oliveira Jr., O. N.; Taylor, D. M.; Morgan, H. *Thin Solid Films* 1992, 210/211, 76.
- [191] Bellamy, W. D.; Gaines, G. L. J.; Tweet, A. G. *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 2528.
- [192] Demchak, R. J.; Fort, J., T. J. *J. Colloid Interface Sci.* 1974, 46, 191.
- [193] Wilson, M. A.; Pohorille, A.; Pratt, L. R. *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 3281.

- [194] Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 3701.
- [195] Hönig, D.; Möbius, D. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4590.
- [196] Kaercher, T.; Hönig, D.; Möbius, D. *Orbit* 1995, 14, 17.
- [197] Kuhn, H.; Möbius, D. In *Investigations of Surfaces and Interfaces*; Rossiter, B. W., Baetzold, R. C., Ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York, 1993; Vol. IXB, pp 375-542.
- [198] Langmuir, I.; Schaefer, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 1351.
- [199] Schulmann, J. H.; Waterhouse, R. B.; Spink, J. A. *Kolloid. Z.* 1956, 146, 77.
- [200] Kossi, C. N.; Leblanc, R. M. *J. Colloid Interface Sci.* 1981, 80, 426.
- [201] Blodgett, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1935, 57, 1007.
- [202] Hönig, E. P.; Hengst, J. H.; Den Engelsen, D. *J. Colloid Interface Sci.* 1973, 45, 92.
- [203] Petty, M. C. In *Langmuir-Blodgett Films*; Roberts, G. G., Ed.; Plenum Publ. Co.: New York, 1990, p 133.
- [204] Motschmann, H.; Teppner, R. In *Novel Methods to Study Interfacial Layers*; Möbius, D., Miller, R., Eds.; Elsevier, 2001.
- [205] Rivière, S.; Hénon, S.; Meunier, J.; Schwartz, D. K.; Tsao, M. W.; Knobler, C. M. *J. Chem. Phys.* 1994, 101, 10045
- [206] Leblanc, R.M., Thyron, F.C. *Fuel* 68,1989,260.
- [207] Mohammed, R.A., Bailey A.I., Luckham P.F, Taylor S.E. *Colloids and surfaces A*, 80,1993,237.
- [208] Ese, M.-H., Yang, X., Sjöblom, J. *Colloid Polym Sci*, 1998, 276, 800.
- [209] Ese, M.-H., Sjöblom, J., Djuve, J., Pugh, R. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278, 532.
- [210] Deghais, S., Zywockinski, A., Solimando, R., Rogalski, M., Rogalska, E. *Récents progress en Génie des procédés*, 2001, 83, 15.
- [211] Zhang, L.Y., Lawrence, S., Xu, Z., Masliyah, J.H. *Colloid and Interface Science*, 2003, 264, 128.
- [212] Parra-Barraza, H., Hernandez-Montiel, D., Lizardi, J., Hernández, J., Herrera Urbina, R., Valdez, M.A. *Fuel*, 2003, 82, 869.

## CAPITULO 2. Experimental



## 2.1. Materiales

### 2.1.1. Disolventes

Los disolventes utilizados en los distintos procesos que se han llevado a cabo durante la realización de la tesis han sido suministrados por Panreac y son los siguientes:

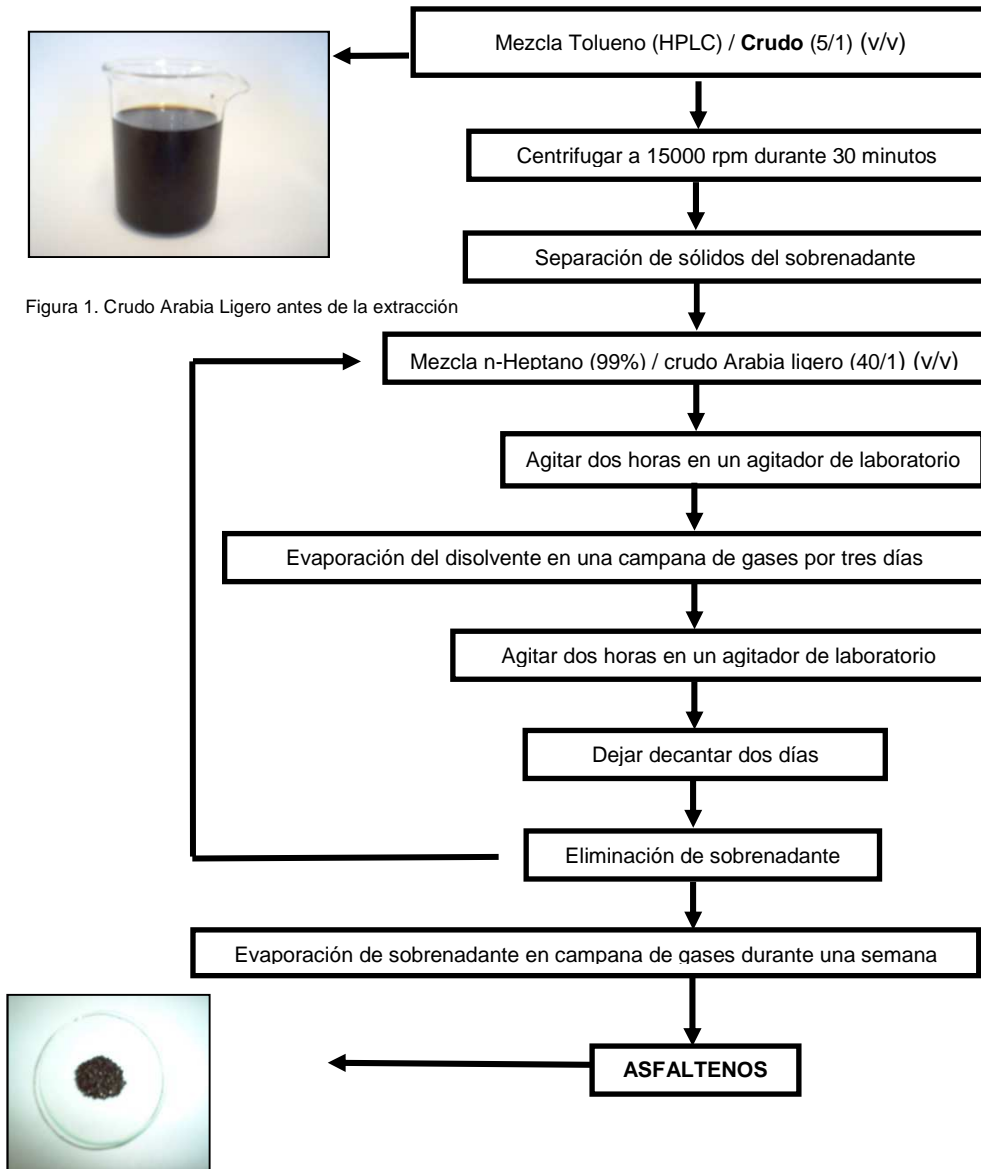
Disolvente	Calidad
Heptano	99% PS
Heptano	99,5% UV-IR-HPLC-HPLC preparativo-PAI-ACS
Tolueno	99,5% UV-IR-HPLC-HPLC preparativo-PAI-ACS
Tolueno	99,5% PS
Triclorometano	99.5% PA-ACS-ISO
Ciclohexano	99.5 % PS
Pentano	99.5% (UV-IR-HPLC) PAI
Pentano	95% PS

Además, se utilizó agua ultrapura producida por un sistema Millipore con resistividad superior a 18.2 MΩ cm.

### 2.1.2. Extracción general de asfaltenos

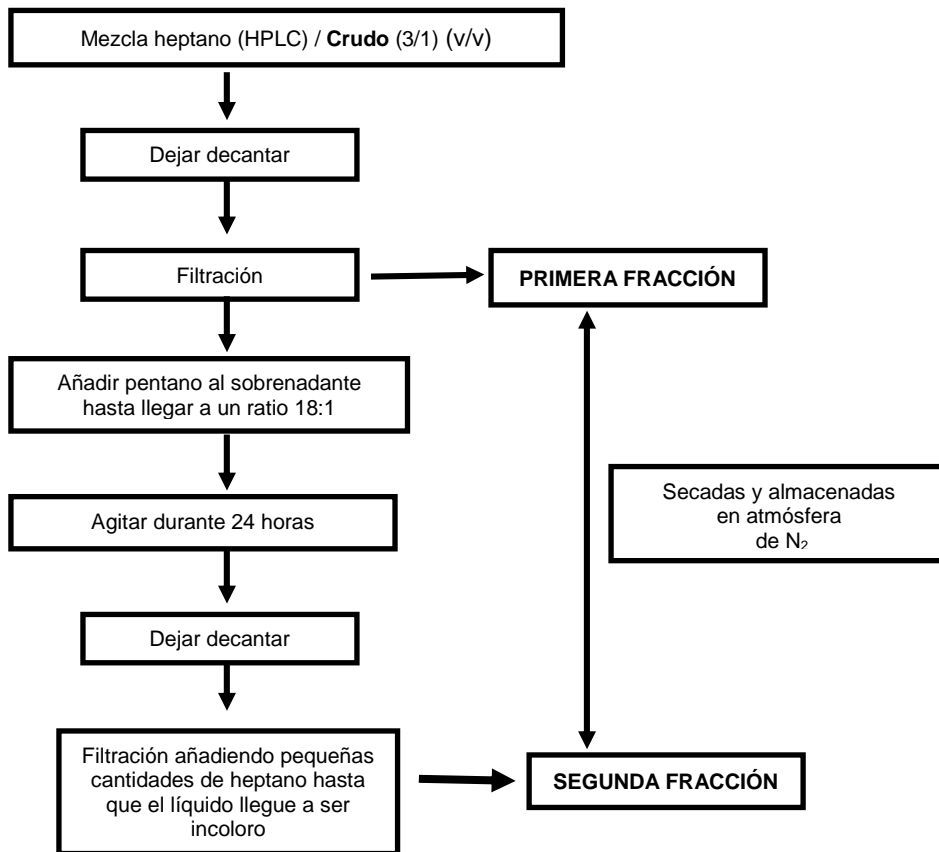
Los asfaltenos (figura 2) son por definición un componente del crudo de petróleo (figura 1) soluble en tolueno e insoluble en alcanos lineales de bajo número de carbonos (n-pentano o n-heptano). Para su extracción, se utilizó un protocolo

basado en el descrito por Zhang y colaboradores.<sup>1</sup> Los crudos empleados en este trabajo fueron Arabia Ligero, suministrado por CEPSA, y dos crudos pesados, uno de ellos obtenido directamente del vertido marino ocasionado por el petrolero PRESTIGE en costas gallegas (España). Los pasos se pueden ver en el siguiente esquema:



**2.1.3. Extracción de fracciones de asfaltenos**

Los estudios realizados en este apartado se llevaron a cabo utilizando dos fracciones distintas de asfaltenos procedentes de tres crudos distintos con distintos orígenes (uno de ellos del oeste de África y dos de ellos del Mar del Norte). A continuación, y basándonos en el protocolo utilizado por Fossen y col.<sup>2</sup>, se puede observar un esquema del proceso:



**2.1.4. Demulsificadores**

Los demulsificadores (A y B) (figura 3) usados en los experimentos llevados a cabo en esta memoria, y previamente utilizados por Daniel-David y colaboradores<sup>3</sup>, fueron suministrados por GE silicones (Suiza, www.gesilicones.com). Se trata de copolímeros basados en óxidos de polialquileno con cadenas modificadas de poli(dimetilsiloxano). Su fórmula química se muestra en la siguiente figura:

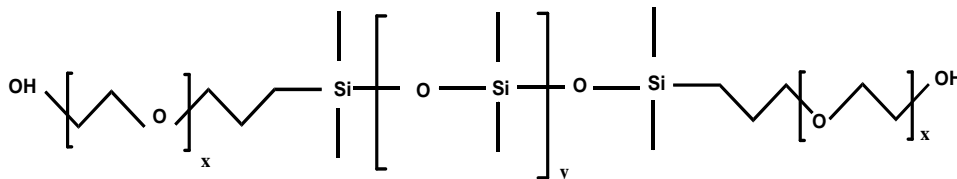


Figura 3. Fórmula general de los copolímeros A y B (con  $x_A > x_B$ ).

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Balanza de Langmuir

Los registros de isotermas presión superficial-área ( $\pi$ -A) y las curvas de estabilidad de área frente al tiempo, a presión superficial constante, constituyen el primer paso en la caracterización de una monocapa que se forme en la interfase aire-agua. Para la realización de las citadas experiencias se emplea la balanza de Langmuir. Este instrumento consta básicamente de una cuba de material plástico (Teflón), una o dos barreras móviles que son las encargadas de comprimir la monocapa donde se aloja el líquido que constituye la subfase, y un sistema de medición de presión superficial. Una información más detallada de la técnica se encuentra en el Capítulo I. En la figura 4 se puede visualizar una imagen de la balanza de Langmuir usada en la Universidad Pablo de Olavide tanto para los experimentos aire-agua como líquido-líquido.

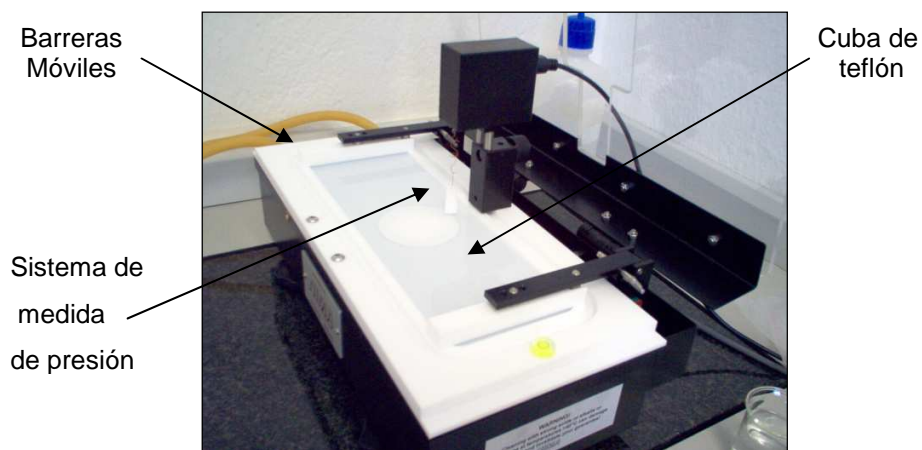


Figura 4. Balanza comercial NIMA modelo 302LL

La balanza de Langmuir también se utilizó para realizar experimentos con sistemas líquido-líquido. La principal diferencia entre el sistema aire-agua y el

sistema líquido-líquido es el diseño final de la balanza. En el segundo caso varias son las modificaciones que se presentan. Por un lado se introduce un sistema acoplado dentro de la balanza fabricado en PTFE y que nos va a permitir separar las dos subfases. Se rellena la balanza primero con la subfase más densa para posteriormente rellenar la segunda mitad de la balanza con la subfase menos densa. Por otro lado las barreras son diseñadas específicamente para poder moverse sobre este sistema de PTFE sin ningún tipo de obstáculo.

El dispositivo experimental para medir la presión superficial, está constituido por una lámina de papel que se encuentra parcialmente sumergida en la subfase y conectada, por el otro extremo, a una microbalanza electrónica de alta sensibilidad. De los tres tipos de fuerza a los que se encuentra sometida la lámina de papel, peso, empuje y tensión superficial, sólo esta última varía por la presencia de la monocapa sobre la subfase respecto de la subfase limpia. Por tanto, la diferencia entre la fuerza medida antes y después de esparcir la monocapa es únicamente debida a la diferencia de tensión superficial, que es precisamente la presión superficial.

En los trabajos realizados en el laboratorio del Prof. Möbius (Max-Planck Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen, Alemania ([www.mpibpc.gwdg.de](http://www.mpibpc.gwdg.de)), se usó una balanza rectangular de 418 cm<sup>2</sup> de superficie y una barrera móvil, construida en el propio laboratorio.

Los experimentos que se llevaron a cabo en la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla ([www.upo.es](http://www.upo.es)) se realizaron en una balanza comercial NIMA modelo 302LL (Coventry, Reino Unido. [www.nima.co.uk](http://www.nima.co.uk)) de tipo rectangular de 300cm<sup>2</sup> de superficie y dos barreras móviles (figura 4).

Para los experimentos realizados en el laboratorio Ugelstad (Trondheim, Noruega. [www.chemeng.ntnu.no](http://www.chemeng.ntnu.no)) se utilizó una alanza de KSV(Helsinki, Finlandia, [www.ksvltd.com](http://www.ksvltd.com)) compuesta de dos barreras móviles y un área de 275,6 cm<sup>2</sup>.

A la hora de trabajar en la balanza de Langmuir se utilizaron dos métodos distintos<sup>4</sup>. Por un lado, para experimentos con asfaltenos y demulsificadores en la interfase aire-agua y parte de los experimentos en líquido-

líquido se utilizó el llamado *método de las monocapas esparcidas* que se basa en esparcir los asfaltenos o demulsificadores sobre la superficie del agua y esperar la evaporación del disolvente antes de registrar la isoterma (caso de aire-agua) o verter la fase oleosa (en el caso de líquido-líquido). Por otro lado se ha utilizado, para el caso de parte de los experimentos hechos con asfaltenos en la interfase líquido-líquido, el denominado *método de monocapas adsorbidas*, que se caracteriza por esparcir los asfaltenos sobre la fase oleosa y permitir que estos migren a la interfase en función de su carácter anfifílico.

En todos los casos, los asfaltenos, disueltos en tolueno, fueron esparcidos usando una microjeringa, en un rango de concentraciones de 0.1-15 mg/ml y de volumen de 5-400  $\mu$ l. Para el caso de los demulsificadores, disueltos en cloroformo, la concentración usada fue de 1 mg/ml y el volumen esparcido de 10 $\mu$ l. El tiempo de espera para la evaporación del disolvente fue de 15 minutos. Transcurrido este tiempo se inicia la compresión de las barreras a una velocidad de 5 mm/min. La temperatura a la que se realizaron los experimentos fue de 21°C salvo que se indique lo contrario.

Tanto en Sevilla como en Noruega se llevaron a cabo transferencias de películas a sustratos sólidos mediante la utilización de un brazo móvil acoplado a la balanza de Langmuir. Para la preparación de las muestras se utilizó la técnica Langmuir-Blodgett de transferencia de películas ultradelgadas a sustratos sólidos. El primer paso consistió en sumergir trozos rectangulares (2cm<sup>2</sup>) de mica ó silicio dopado en el interior de la balanza de Langmuir ayudado por un brazo mecánico controlado por ordenador. Seguidamente se prepararon películas a distintas concentraciones que fueron comprimidas hasta la presión deseada, y por último se elevó el brazo para transferir el material a la superficie sólida a una velocidad suficientemente lenta (2mm/min) para conseguir una transferencia lo más óptima posible.

### 2.2.2. Espectroscopia de absorción UV-Vis

Los fenómenos de absorción de radiaciones electromagnéticas pueden cuantificarse mediante la ley de Lambert-Beer, que establece que la fracción de luz incidente absorbida por una sustancia absorbente es proporcional al número de

moléculas que interacciona con la radiación en su recorrido. Si se trata de una sustancia disuelta, la absorción de una disolución será proporcional a la concentración de soluto (si el disolvente no absorbe en la misma zona del espectro) y al espesor de la sustancia atravesada por la luz. Matemáticamente,

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot n \cdot l} \quad (1)$$

Esta expresión puede escribirse también

$$\frac{I}{I_0} = e^{-k \cdot n \cdot l} \quad \text{ó} \quad \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (2)$$

Donde:

I = Intensidad de la radiación transmitida

I<sub>0</sub> = Intensidad de la radiación incidente

K = cte (3,82 x 10<sup>-21</sup>) ε .

n = Número de moléculas que absorben por unidad de volumen

ε = Coeficiente de extinción molar (mol<sup>-1</sup> · L · cm<sup>-1</sup>)

c = Concentración molar de la sustancia que absorbe (mol / L)

l = Espesor de la muestra (cm)

El término I/I<sub>0</sub> se denomina Transmitancia (T) y representa la proporción de radiación que pasa a través del medio absorbente. Más frecuentemente se utiliza el término Absorbancia (A) o extinción (ε), que se define como k · l · n ó como log 1/T = log I<sub>0</sub>/I.

Las expresiones (2) pueden transformarse en

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k \cdot n \cdot l \quad \text{y} \quad \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3)$$

La ecuación (3) puede escribirse también

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (4)$$

expresión en la que  $\varepsilon$  es el coeficiente de absorción o extinción y  $c$  y  $l$  tienen el significado ya definido. Cuando  $c$  es concentración molar y  $l$  se expresa en centímetros (cm),  $\varepsilon$  tiene unidades  $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Normalmente los datos de Transmitancia se expresan en tanto por ciento, mientras que la Absorbancia o extinción no tienen unidades.

Los espectros de absorción UV-visible llevados a cabo en el laboratorio del Prof. Möbius (Max-Planck Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen, Alemania ([www.mpibpc.gwdg.de](http://www.mpibpc.gwdg.de)) se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 (Kyoto, Japón, [www.shimadzu.com](http://www.shimadzu.com)) (figura 5) y se realizaron, empleando cubetas de cuarzo Hellma de paso óptico 1 mm. Para los experimentos realizados en la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla, fue utilizado un espectrofotómetro UV-Vis HR 4000 de Ocean Optics.



Figura 5. Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-160

### 2.2.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLEXIÓN UV-Vis

Las medidas de reflexión ( $\Delta R$ ) en la interfase aire-agua se han realizado en un equipo diseñado en el laboratorio del Prof. Dr. D. Möbius, y ensamblado por *Nanofilm* (Göttingen, Alemania. [www.nanofilm.de](http://www.nanofilm.de)).

La Figura 6 representa un diagrama del montaje experimental del espectrofotómetro de reflexión.<sup>5-6</sup> La fuente de luz es una lámpara de Xe (Osram 75W/2 OFR, libre de ozono), cuya luz se filtra por un primer monocromador con



resolución de 2 nm, tras lo cual entra en una fibra óptica en forma de Y. Cada una de las ramas de esta Y se cierra periódicamente por medio de un chopper que trabaja a una frecuencia de 60 Hz, por lo que la zona de interfase limpia que tomamos como referencia y la zona cubierta por la monocapa estudiada, se iluminan alternativamente con la misma intensidad de luz. En el fondo de la balanza se colocan dos placas negras, que actúan como trampas de luz para absorber los rayos transmitidos.

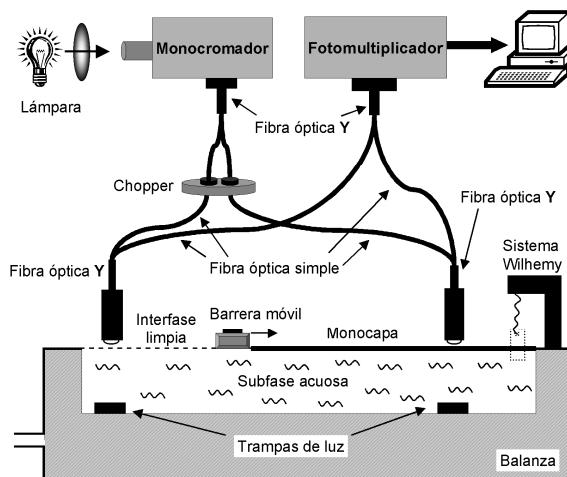


Figura 6. Espectrofotómetro de Reflexión usado en los experimentos

De esta manera, los rayos reflejados son recogidos por la fibra óptica en forma de Y, entrando en un segundo monocromador que discrimina la reflexión resonante frente a la fluorescencia y la luz dispersada. Por último, la radiación pasa a un fotomultiplicador que envía la señal al ordenador donde es registrada y procesada adecuadamente. Todos estos experimentos fueron realizados en las mismas condiciones que los realizados con la balanza de Langmuir. En la figura 7, podemos observar una imagen del equipo utilizado en Göttingen (Alemania).

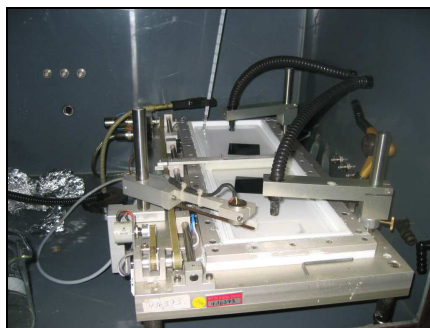


Figura 7. Balanza de Langmuir acoplada a sistema de reflexión

### 2.2.4. BAM (Microscopia de Ángulo Brewster)

Las imágenes de Microscopia de Ángulo Brewster han sido obtenidas en un sistema comercial BAM2plus de Nanofilm (Göttingen, Alemania, [www.nanofilmtechnology.com](http://www.nanofilmtechnology.com)) originalmente diseñado por el doctor D. Hönig en el laboratorio del Prof. D.Möbius.

El montaje experimental<sup>7-8</sup> del microscopio BAM, se encuentra representado en la Figura 8. El dispositivo se compone de un láser verde (Nd:YAG, >20 mW, 532nm) que produce un rayo de luz de 1.3 mm de diámetro, el cual atraviesa un polarizador, donde adquiere polarización p, e incide posteriormente sobre la interfase con  $i = 53.1^\circ$ .

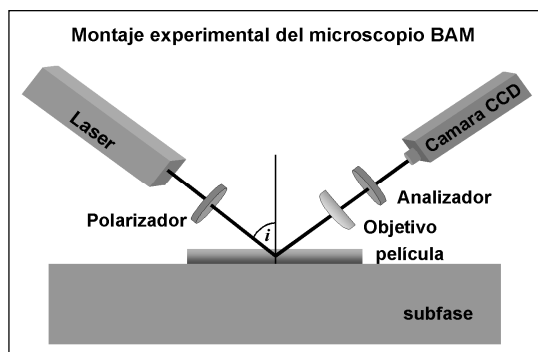


Figura 8. Montaje experimental del microscopio BAM

En este sistema, la intensidad de luz refractada es absorbida por una placa negra (trampa de luz) colocada en el fondo de la balanza, mientras que la reflejada pasa a través de un objetivo con distancia focal igual a 20 mm y llega a una cámara CCD con alta sensibilidad, que recoge la reflectividad debida a la presencia de la monocapa en la interfase. La cámara CCD es capaz de registrar en forma electrónica la intensidad y el punto de llegada de pequeñísimas cantidades de luz, que son convertidas a imágenes de mapa de bits (768 x 562 píxeles), para su representación y análisis a través de la aplicación informática que controla el equipo. La resolución lateral del sistema óptico en el plano de la superficie acuosa es de 2  $\mu\text{m}$ . Todos estos experimentos fueron realizados en las mismas condiciones que los realizados con la balanza de Langmuir.

En la figura 9 podemos observar la balanza de Langmuir a la cual fue acoplada el microscopio.

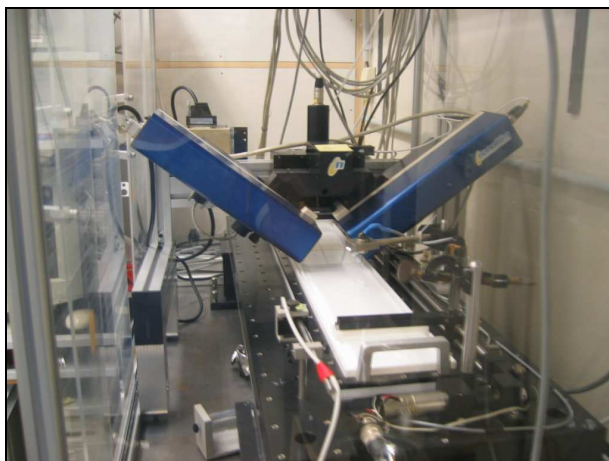


Figura 9. Balanza de Langmuir acoplada a equipo BAM

### 2.2.5. Técnicas complementarias de caracterización

#### LDI-MS (Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry)

Para el desarrollo experimental de este trabajo se empleó un equipo MALDI no comercial, consistente en una cámara de desorción/ionización (fig.10,nº 6) y un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (fig 10, nº 7) fabricados en acero inoxidable y conectados a un sistema de alto vacío gracias a dos bombas de vacío turbomoleculares modelos VARIAN TV701 ( $700 \text{ l s}^{-1}$ ) y VARIAN TV301 ( $300 \text{ l s}^{-1}$ ) que permiten alcanzar presiones del orden de  $10^{-8}$  torr en el interior de la cámara de desorción y el tubo de vuelo y dos bombas rotatorias modelos VARIAN DS402 y VARIAN DS102 que realizan el vacío previo a las turbomoleculares (fig.10, nº 4,5). Para los experimentos de desorción y espectroscopia láser se dispone de un láser de Nd:YAG modelo Minilite II (Continuum) (fig.10, nº 1). La detección de señal se llevó a cabo mediante detectores MCP localizados en el interior del tubo de vuelo. La visualización de las señales obtenidas se realizó a través de un osciloscopio digital rápido (YOKOGAWA DL7100) de cuatro canales (fig.10, nº 8) conectado a un ordenador personal.

Los experimentos realizados con este equipo fueron llevados a cabo utilizando dos sistemas distintos de depositado de material en el portamuestras. Por un lado el sistema de gotas, colocando en el portamuestras distintos volúmenes a distintas concentraciones de asfaltenos, que giraron en el rango de 10-2000 ppm, esperando posteriormente al secado de las mismas antes de proceder a analizar los analitos. El otro método utilizado se llevó a cabo mediante la inmersión del portamuestras en la balanza de Langmuir, la preparación de monocapas en dicha balanza y posterior transferencia al portamuestras utilizando un brazo mecánico controlado por ordenador. El resultado fue la creación de películas ultradelgadas lo cual evita la agregación en la pluma de desorción. El rango de dichas concentraciones osciló desde concentraciones donde la agregación se considera muy baja (0,1 mg/ml) hasta concentraciones de agregación elevada (4 mg/ml).

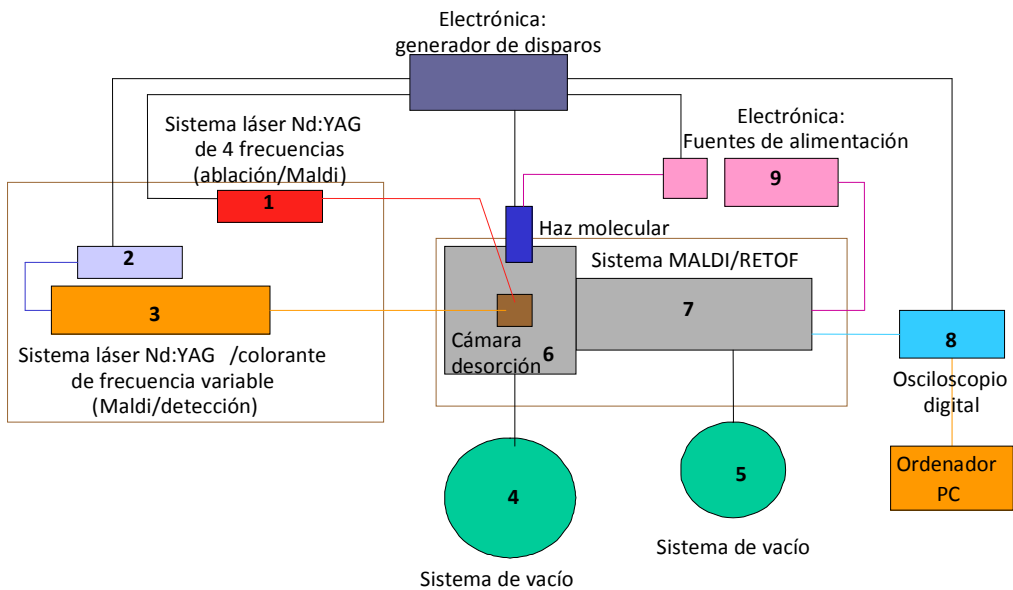


Figura10. Esquema del equipo MALDI no comercial utilizado

### SEM (Microscopia Electrónica de Barrido)

El equipo utilizado para llevar a cabo los experimentos descritos en esta memoria y obtener imágenes de electrones secundarios de asfaltos sobre sustratos de Silicio fue un HR-SEM Hitachi S5200 (Japón, [www.hitachi.com](http://www.hitachi.com)) con tensión de trabajo 0.1-30 kV y una máxima resolución entre puntos de 5 Å.

Para la preparación de las muestras se utilizó la técnica Langmuir-Blodgett de transferencia de películas ultradelgadas a sustratos sólidos desde una balanza de Langmuir comentada anteriormente sin ningún tratamiento posterior de las mismas previo a la toma de imágenes.

### AFM (Microscopia de Fuerza Atómica)

Para llevar a cabo la toma de imágenes se utilizó un equipo AFM Multimode IIIa de Digital Instruments (Santa Bárbara, Estados Unidos, [www.digitalinstruments.com](http://www.digitalinstruments.com)). El modo de funcionamiento en nuestro caso fue de contacto intermitente, o modo de *Tapping*<sup>®</sup> (desarrollado por Digital Instruments<sup>®</sup>), en el que la punta entra en contacto con la superficie de la muestra de manera intermitente debido a la oscilación de la palanca. Cuando punta y muestra entran en contacto, la fuerza aplicada por la punta resulta en una variación de la frecuencia de resonancia de la palanca y de la amplitud de vibración de la misma. Este efecto produce una reacción del sistema de retroalimentación, que da lugar al movimiento del piezoeléctrico. La resolución obtenida con el modo de contacto intermitente es inferior a la que se obtiene con el modo de contacto, aunque se evita la destrucción de la muestra debido a la importante reducción de las fuerzas de fricción entre la punta y la superficie de la muestra. La transferencia a sustrato sólido (mica) previa a la toma de imágenes, se llevó a cabo en las mismas condiciones que el apartado anterior. La toma de imágenes, previo secado al vacío durante una noche, se realizó con un escaneado a 1Hz de velocidad obteniendo un tamaño del mismo de 6 x 6 μm (512 x 512 pixels).

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] L.Y.Zhang, S.Lawrence, Z.Xu, J.H.Masliyah, *J. Coll. Inter. Sci.*, 2003, 264, 128.
- [2] Fossen, M., Kallevik H.,‡ Knudsen K.D., Sjöblom J. *Energy fuels*. 2007, 2, 1030.
- [3] Daniel-David, D., Pezron, I., Clause, D., Dalmazzone C., Noik C., Komunjer L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6,1570.
- [4] Zhang, L. Y., Xu, Z., Masliyah, J. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5, 2005, 1160.
- [5] Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 3701.
- [6] Orrit, M.; Möbius, D.; Lehmann, U.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* 1986, 85, 4966.
- [7] Hönig, D.; Möbius, D. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4590.
- [8] Kaercher, T.; Hönig, D.; Möbius, D. *Orbit* 1995, 14, 17.

## **CAPITULO 3.** Asphaltene Langmuir and Langmuir-Blodgett films

## ABSTRACT

The film forming properties at the air-water interface of asphaltenes from Arabian light crude oil have been investigated experimentally in a Langmuir trough. Brewster Angle Microscopy (BAM) and Reflection Spectroscopy have been used to extract new information about the microscopic organization of the asphaltene films in terms of association phenomena and chromophore orientation respectively. The use of different spreading concentrations in the range 0.1-15 mg ml<sup>-1</sup> reveals significant changes in the behavior at the interface with more condensed isotherms above 2 mg ml<sup>-1</sup>. This break point is related to the nanoaggregate-to-cluster association threshold in organic solution widely accepted in the recent asphaltene literature. BAM images support this observation with very different morphologies for the two spreading concentrations employed, 0.1 and 4 mg ml<sup>-1</sup> respectively. The study of intensity changes in the corresponding normalized reflection spectra also confirms the transition in the asphaltene interfacial behavior between these two spreading concentrations. Finally, this technique helps to understand the changes observed in the asphaltene films during a set of compression-decompression cycles.



## 3.1 Introduction

Asphaltenes are known to play an important role in the stabilization of water-in-oil emulsions.<sup>1-6</sup> The petroleum industry has a special interest in this kind of emulsions for two main reasons. On one hand, the emulsions can be formed in petroleum reservoirs and during the extraction and refining processes, causing corrosion in the pipelines and increasing the cost of transport. Furthermore, water-in-oil emulsions formed during marine spills obstruct the oil recovering work leading to greater environmental damage. Asphaltenes are surface active species and therefore, the investigation of the interfacial properties of asphaltenes, provides valuable information about the asphaltene effect on emulsion stability due to the ability of asphaltenes to stabilize water-in-oil emulsions.

Petroleum asphaltenes constitute a solubility class characterized by its insolubility in light n-alkanes (n-pentane, n-heptane) and its solubility in toluene. The investigation of the interfacial properties of asphaltenes provides valuable information about the asphaltene effect on emulsion stability. The first studies on interfacial Langmuir films between water and crude oil were conducted by Kimber et al.<sup>7a</sup> They investigated the influence of the addition of the nonionic surfactant Triton X-100 on the interfacial film and found an expansion effect over the corresponding isotherms, indicating a penetration of the surfactant molecules in the film. Jones et al.<sup>7b</sup> used a Langmuir trough to investigate the interfacial film behavior at the water–crude interface for crude oils from different origins. Deasphalted oil, asphalts C5 (pentane-insoluble fraction) and asphaltene C7 (heptane-insoluble) monolayers at the air–water interface were investigated by Leblanc and Thyron<sup>7c</sup>. They found that deasphalted oil produced appreciably contracted curves befitting the formation of multilayer structures rather than a true monolayer. Conversely, good isotherms were obtained for asphalts and asphaltenes, from which a rough estimation of the average molecular weight was made, yielding values in the range 12,000–16,000 amu. Asphaltenes and resins (pure and mixed) monolayers at the air–water interface were studied by Ese et al.<sup>7d</sup> In that work, a higher degree of aggregation was found for the asphaltene monolayers as compared with those obtained for the resins, which in turn showed a higher compressibility indicating a collapse of the monomolecular film. More

recently, Zhang et al.<sup>7e</sup> investigated the influence of compression–decompression processes, temperature and subphase pH on Langmuir films of Athabasca asphaltenes. They also employed atomic force microscopy to monitor the films deposited onto solid substrates at different surface pressures, concluding that asphaltene monolayers are formed at very low surface pressures giving rise to the possibility of emulsion stability. Along with an accurate molecular structure elucidation, a proper knowledge of the asphaltene molecular weight is also needed for the correct interpretation of Langmuir film studies, since feasible organization models at the interface rest on mean molecular areas that are calculated using this important parameter.

Asphaltenes are complex and polydisperse materials, and the techniques used for their Molecular Weight determination have traditionally led to divergent results. Excellent discussions on this topic can be found in the literature.<sup>8-11</sup> In summary, techniques such as Vapor Pressure Osmometry (VPO) or Gel Permeation Chromatography (GPC) have shown to be inadequate for determination of asphaltene Molecular Weight. This is mainly due to the high concentrations required that are well above the aggregation threshold, and therefore, the obtained values are clearly overestimated. Obviously, any subsequent study will be affected by the incorrectly calculated parameter. Fortunately, two other groups of well different techniques, namely fluorescence and mass spectrometry, have shown convergent and convincing results on the real Molecular Weight for the asphaltene monomer. In particular, time-resolved fluorescence depolarization<sup>8</sup> and fluorescence correlation spectroscopy<sup>11</sup> measure the asphaltene molecular diffusion coefficient, yielding values in the range 500-1000 amu. Although critical discussions on the validity of these techniques in their use for asphaltenes have recently appeared in the literature,<sup>12</sup> different ionization techniques such as field ionization, electrospray ionization, atmospheric pressure photoionization and atmospheric pressure chemical ionization have been used in mass spectrometry with similar results.<sup>8-10</sup> Also, laser desorption ionization (LDI) mass spectrometry can be now added to these techniques since previous inconsistent results have been proven to be likely produced by artifacts like high laser power or high asphaltene surface concentration leading to asphaltene aggregation.<sup>13</sup> In this latter work we have used the same asphaltene extract than

that used here, obtaining molecular weights of 800–1000 amu that can be assigned to the monomeric species. The previous conclusions on the importance of the experimental conditions in LDI measurements are also supported by interesting results in a recent contribution using a novel experimental approach named two-step laser mass spectrometry, in which the potential for plasma-phase aggregation is eliminated.<sup>14</sup>

Once the molecular weight debate seems to be closed, it can be concluded that asphaltenes are small monomeric species, as previously stated by several studies.<sup>8-11</sup> The most accepted structure consists of a single aromatic fused ring system surrounded by aliphatic chains.<sup>8</sup> Regarding the molecular size, the asphaltene chromophores typically have 4-10 rings with diameters in the range 10-20 Å. This structure implies the existence of one binding site per molecule giving rise to the formation of nanoaggregates at low concentrations<sup>15</sup> that start to cluster at much higher concentrations.<sup>16</sup> The recent confirmation of these structural parameters allows a better understanding of the asphaltene behavior at the air-water interface. Moreover, the aggregation processes will have a strong influence on the film forming properties of the asphaltenes and will be analyzed in more depth later in this paper.

Most of the existing studies of asphaltenes at the air-water interface are carried out by using monolayer techniques alone. In these cases, the estimation of the mean molecular area at the interface and, moreover, molecular aggregation and orientation changes are claimed on the basis of measured surface pressure-area isotherms. However, asphaltenes are interacting and polydisperse species with a complex structure and their microscopic behavior at the interface is usually incorrect when elucidated in terms of former parameters obtained from the isotherms alone. In particular, one common misinterpretation lies in the fact that a given average surface area value can correspond either to a molecule standing edge-on at the interface or to stacking of two or more flat lying molecules.<sup>17</sup> These situations obviously represent the two opposite limits of all possible arrangements as a function of the molecular aggregation and orientation. One of the most reliable ways to investigate molecular association and orientation in monolayers at the air-water interface as well as in systems assembled on solids is the measurement of

spectra (UV-vis or IR) of such monolayers.<sup>18-21</sup> Again, detailed information on the molecular structure is required to exploit completely the interesting capabilities of these techniques. However, relative changes detected by the in-situ reflection spectroscopy<sup>22</sup> used here can still yield relevant information on the organization of asphaltene films at the air-water interface. In addition, Brewster angle microscopy (BAM) constitutes a powerful tool for direct visualization of monolayers on water<sup>23</sup> and it is very useful to detect phase transitions and/or aggregation of adsorbates under compression.

In the present work, asphaltenes extracted from Arabian light crude oil have been used to investigate their monolayer behavior at the air-water interface. The influence of the spreading concentration and compression-decompression processes on the asphaltene film forming properties has been analyzed in a Langmuir trough by means of optical techniques. In view of the polydispersity of the asphaltene extract we have chosen to plot initially the measured isotherms taking the weight of spread material (in  $\text{m}^2\text{mg}^{-1}$ ) as reference. In this way, the interpretation of the data obtained for the asphaltene monolayer at the air-water interface is referred to relative variations. Brewster angle microscopy and reflection spectroscopy have been used to elucidate the aggregation and orientation changes at the interface. It will be shown that the use of these optical techniques sheds new light on the asphaltene behavior at the air-water interface and therefore on its role in emulsion stability.

## 3.2 Materials and Methods

Arabian light crude oil was supplied by Cepsa. Toluene (HPLC) and n-heptane (99%, HPLC) were obtained from PANREAC. Dithranol (98.5% MALDI matrix) and mass calibration standards (Leucine, Angiotensin I, Bovine Insuline, cytochrome C, Trypsin) were purchased from Sigma-Aldrich. Ultrapure water with a resistivity greater than  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  produced by a Millipore system was used as the aqueous subphase.

Asphaltenes were extracted by precipitation after addition of n-heptane. The first step was the separation of the crude oil impurities (clays and other solids)

by centrifugation of the toluene-diluted crude oil solution (volume ratio 5:1) at room temperature for 30 minutes at 17 000 rpm. The toluene was then removed from the crude oil solution by natural evaporation. The toluene-free crude oil was mixed with n-heptane (volume ratio 1:40) to extract the asphaltenes after precipitation. The mixture was stirred for two hours, before asphaltene decantation and supernatant elimination. This process was repeated twelve times until the supernatant became colorless. The solid asphaltenes were left in a fume hood until complete evaporation of the solvent. The final result was a matte dark brown powder of asphaltenes.

Laser Desorption/Ionization experiments were performed in a home-made apparatus equipped with an ion source coupled to a TOF mass spectrometer capable of operating in linear and reflectron mode. Laser radiation from either the third (355 nm) or the fourth (266 nm) harmonic of a Nd-YAG laser (Minilite II, Continuum) is focused on the sample plate, which is built in the repeller plate of the ion source. For the present experiments, pulse laser energies of about 100  $\mu$ J were employed, and the mass spectra were averaged over 256 laser shots. The analyte positive ions formed in the desorbing plume are accelerated toward the TOF tube with applied voltages of typically 4.2 kV in the repeller plate of the ion source. External standards with masses ranging (500-24 000 amu) were used for mass calibration. Test measurements were additionally performed in a commercial MALDI apparatus (Voyager DE-PRO, Applied Biosystems) employing a pulsed nitrogen laser (337 nm) and operated with repeller plate acceleration voltages in the 25 kV range. No significant differences were observed between the spectra recorded in the two equipments, and it is worth noticing that the LDI experiments at with the 266 nm laser radiation yield a higher sensitivity due to the greater absorptivity of the asphaltenes at this shorter wavelength. The asphaltene samples were dissolved in toluene (0.4 mg/ml) and microlitre volumes were spotted onto a flat stainless-steel sample plate and dried in air. For the MALDI measurements, the asphaltene solution was previously mixed with the matrix (dithranol, 10 mg/ml in acetonitrile) at a 1:100 molar ratio.

UV-Visible electronic absorption spectra of asphaltenes in toluene solution ( $0.1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) were recorded on a HR4000 Ocean Optics spectrometer using quartz cuvettes.

The interfacial experiments were carried out using a NIMA 302LL Langmuir trough. The trough equipped with two movable barriers is made of Teflon and has an area of  $300 \text{ cm}^2$ . The temperature was kept at  $294 \pm 0.5 \text{ K}$ . The asphaltenes were spread on the water surface from fresh solutions with a concentration range from  $0.1$  to  $15 \text{ mg mL}^{-1}$  and volumes in the range  $5$ - $400 \mu\text{l}$ , using toluene as the spreading solvent. The barrier speed was set to  $10 \text{ mm min}^{-1}$ . For the surface pressure measurements, a  $10\text{mm}$  wide paper plate (cut from Whatmans's Chr1 chromatography paper) was used as a Wilhelmy plate, previously soaked with ultrapure water. The solvent was allowed to evaporate for  $15$  minutes before the measurements were started.

For the reflection spectroscopy, the difference in reflectivity,  $\Delta R$ , of the monolayer-covered water surface and the bare water surface is determined using unpolarized light under normal incidence in the visible range. The reflectivity is defined as the fraction of incident radiation reflected by the surface. Details on the reflection spectrometer have been described elsewhere.<sup>22</sup> The reflection spectra were normalized to the same surface density of asphaltene by multiplying  $\Delta R$  by the surface area, i.e.,  $\Delta R_{\text{norm}} = \Delta R A$ , where  $A$  ( $\text{m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ) is taken from the surface pressure-area ( $\pi$ - $A$ ) isotherm.

Brewster angle microscopy (BAM) has been used to obtain additional information on the molecular organization of the asphaltenes at the air-water interface. Details of this technique have been published elsewhere.<sup>23</sup> A Nanofilm BAM2plus LE (lateral resolution:  $2 \mu\text{m}$ ) has been used in this study.

### 3.3 Results and discussion

#### 3.3.1. Molecular Weight Distribution

Fig. 1 shows the LDI mass spectra of a diluted solution (0.4 mg/ml) of the asphaltene extract from Arabian Light Crude Oil. A broad mass distribution is observed, indicating a significant polydispersity of the asphaltenes, with a maximum abundance at about 1750 amu, a full width at half maximum (FWHM) of 1600 amu and a long tail in the high mass side extending well above 5000 amu. Similar distributions have been reported recently from laser desorption/ionization experiments on asphaltene samples of different origins<sup>24-25</sup>, which points out to a general property of the components of the asphaltene solubility class. On the other hand, an important number of studies, including experiments with mass spectroscopic techniques, lead also to broad mass distributions but with significantly lower average masses in the 600-1 000 amu range.<sup>26</sup> Since the asphaltene dimer is known to be particularly stable<sup>27</sup>, it may then be conceivable that the distribution shown in Fig. 1 actually corresponds to asphaltene aggregates with a dominant contribution from dimers. In order to investigate this aspect in more detail, Hortal et al.<sup>13</sup> carried out experiments, with special dedication to the dependence on the laser pulse energy employed in the desorption/ionization experiments, using more diluted asphaltene samples, as well as additional MALDI experiments, where the asphaltenes are mixed with a matrix (dithranol) at a low molar ratio, obtaining an average molecular weight of 900 umas.

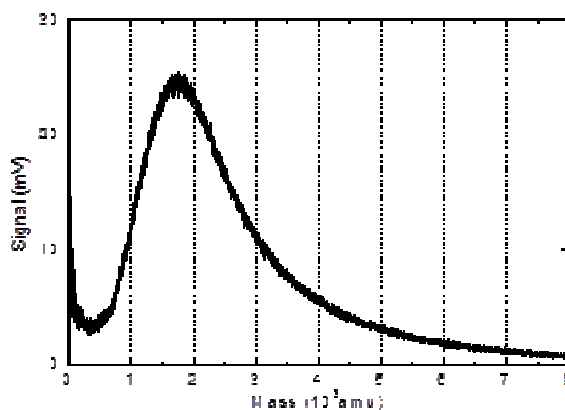


Fig. 1: Mass weight distribution of the asphaltene extract measured by laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. The measurements are made on a sample obtained from a diluted toluene solution of asphaltenes.

### 3.3.2 Surface Pressure – Area Isotherms

A typical  $\pi$ -A isotherm for asphaltenes on pure water is shown in Figure 2. The shape of the isotherm features a continuous rise of the surface pressure without any evidence for the occurrence of phase transitions, and is similar to isotherms reported earlier for other asphaltene extracts.<sup>7a,b,c-28</sup> This qualitative behavior has been interpreted in terms of a molecular distribution within more than one coexisting condensed phase at the interface. Furthermore, the smooth collapse observed above 50 mN m<sup>-1</sup>, is likely to be associated to a three-dimensional collapse of the film from a liquid state.<sup>7c</sup>

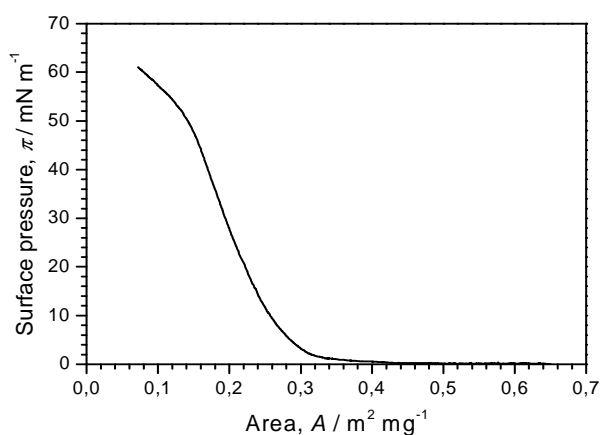


Figure 2. Surface pressure-Area isotherm of asphaltenes spread on pure water from toluene solution (spreading concentration = 2 mg ml<sup>-1</sup>).

The area values obtained for the take-off of the isotherm ( $\sim 0.4 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ), the critical area where the high pressure film collapse starts ( $\sim 0.145 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ) and the extrapolated limiting area ( $\sim 0.27 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ), derived from the isotherm of Figure 2, are in good agreement with those reported by other authors.<sup>7a,b,c</sup> This result supports the idea of a characteristic physicochemical behavior of asphaltenes at the air-water interface, irrespectively of their original source. The important matter then arises of what kind of internal structure and arrangement of the asphaltene molecules in the two-dimensional film corresponds to the observed macroscopic behavior. It has been pointed out that asphaltene molecules are situated at the interface with the polycyclic ring lying nearly flat with respect to the water surface and, as the film is compressed, their alkyl side chains became close to the surface normal.<sup>7a,b,c</sup> This situation could be unequivocally accepted if the



asphaltene molecules were non-interacting species with sufficiently balanced hydrophilic (condensed polynuclear aromatic rings) and hydrophobic (side chains) portions. However, asphaltenes are known to have a relatively strong tendency to aggregate.<sup>15,16</sup> The formation of asphaltene aggregates at the air-water interface would lead to stacked structures giving rise to a more condensed film with a reduced area per molecule in the isotherm. Moreover, even assuming a low degree of association, there is no strong evidence from the isotherm alone to support that the flat parts of the asphaltene molecules remain parallel to the water surface during the compression process. In this way, a correct estimation of the molecular area at the air-water interface (that is, of the molecular weight and dimensions), would yield valuable information to elucidate the asphaltene organization in the two-dimensional film.

Assuming an average molecular weight of 900 amu<sup>13</sup> and using the 0.27 m<sup>2</sup> mg<sup>-1</sup> value given above, the average limiting area measured in our isotherm can be calculated as 0.4 nm<sup>2</sup> per molecule. In order to rationalize this value, some considerations on the molecular dimensions of asphaltenes need to be made. Several studies using well different techniques<sup>29</sup> estimate the average size of the asphaltene fused aromatic ring system to be around 1 nm extending up to 2.6 nm when the whole molecule is considered. Some of these studies also conceive asphaltene molecules as oblate ellipsoids. This allows a reasonable estimation of the area occupied by an asphaltene molecule with the aromatic core parallel to the water surface. For example, if the ratio of the major to minor axis is 2, an average value of 1.3 nm<sup>2</sup> is obtained. In this situation two arrangements would account for the limiting area value (0.4 nm<sup>2</sup>) calculated above: (1) the asphaltenes (the fused aromatic ring system) are tilted with respect to the interface in a monolayer where all the molecules have access to the aqueous subphase or (2) they are associated in three-dimensional structures thicker than one monolayer.

This initial approach finds support in studies on model compounds such as side alkyl chain substituted porphyrins and phthalocyanines which exhibit a disk shape similar to that expected for asphaltenes. Modeling, using CPK (Corey, Pauling, Koltun) space-filling models of tetraphenylporphyrins, yields a molecular area of the porphyrin core of ~2.25 nm<sup>2</sup> in flat orientation. Langmuir films studies of

these molecules reveal that they are usually arranged in a tilted or nearly edge-on orientation upon compression,<sup>17,34</sup> exhibiting reductions in the limiting area per molecule close to that obtained for the asphaltenes. This is mainly due to the relatively low polarity of their aromatic ring and their tendency to aggregate. This structural behavior at the molecular level offers a valuable starting point in the elucidation of the asphaltene organization at the air-water interface. Therefore, it seems reasonable to assume that the asphaltene molecules are either tilted or associated in stacked arrays at the air-water interface, thus reducing the limiting area per molecule to the above proposed values.

In order to get deeper insight into the asphaltene behavior at the air-water interface, different spreading concentrations were used to obtain the corresponding  $\pi$ -A isotherms. In these experiments, the concentration of the toluene spreading solution of the asphaltenes ranged from 0.1 to 15 mg ml<sup>-1</sup>. This is the widest concentration range that can be spread in our trough for reasonable spreading volumes. For concentrations smaller than 2 mg ml<sup>-1</sup> no differences were found in the isotherms with respect to that of Figure 2. Conversely, for more concentrated spreading solutions significant differences are observed. In this way, as the spreading concentration is increased, the take-off of the isotherm is shifted to lower surface areas giving rise to steeper isotherms. As an illustrative example of this behavior, Figure 3 plots the surface area at a fixed pressure value of 20 mN m<sup>-1</sup> versus the spreading concentration used to form the respective films (the deviation found for more than five experiments was below 10%). As can be observed, for solution concentrations above 2 mg ml<sup>-1</sup> a systematic decrease with spreading concentration in the corresponding surface area is found. Similar dependences were found for other surface pressure values.

It becomes apparent from these results that structural changes in the asphaltene film take place for sufficiently high spreading concentrations. The aggregation processes of asphaltenes in solution have been widely studied<sup>15,16</sup> and offer a valuable information that can explain the observed behavior. According to these studies, asphaltene molecules aggregate at low concentrations in toluene (0.05-0.2 mg ml<sup>-1</sup>) to form nanoaggregates. Ultrasonic spectroscopy, AC

conductivity and NMR diffusion measurements<sup>15</sup>, demonstrate that these structures grow under attraction forces of aromatic ring systems (mainly van der Waals interaction of  $\pi$  electrons) until steric hindrance from side chains prevents growing (repulsion between alkane chains). From this point on, it is also proved that the number of nanoaggregates of a certain size (between 5 and 10 molecules per nanoaggregate) increases as the concentration is increased. The nanoaggregates formation is assumed to be completed in a very short concentration range. The situation changes at concentrations in the gram per liter range, where the nanoaggregates start to form clusters. Dynamic light scattering and NIR spectroscopy<sup>16</sup> indicate this transition in the asphaltene aggregation kinetics to take place in the 1-5 mg ml<sup>-1</sup> range, with most probable values of 3-4 mg ml<sup>-1</sup>. In any case, there are many other studies in the literature, as cited in reference<sup>16</sup>, confirming these values or even higher.

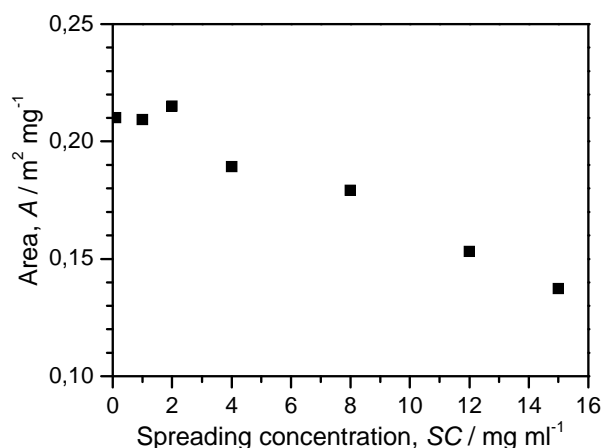


Figure 3. Surface area (m<sup>2</sup> mg<sup>-1</sup>) at 20 mN m<sup>-1</sup> for different asphaltene spreading concentrations (mg ml<sup>-1</sup>) in toluene.

Therefore, the wide variety of techniques and asphaltene extracts employed in the above mentioned papers undoubtedly confirms this two-step association process as a general physicochemical aspect for asphaltenes in organic solution. This process clearly explains the break shown in Figure 3. In the 0.1-2 mg ml<sup>-1</sup> concentration range, nanoaggregates are spread on the surface, while above ~2 mg ml<sup>-1</sup>, the asphaltenes are spread, at least partially, in form of clusters. It is clear that the clusters are bulkier structures that contribute to reduce

the area per molecule at the interface, giving rise to contracted isotherms. Another difference between the two ranges of spreading concentration lies in the fact that the isotherms corresponding to the nanoaggregate region remains almost unaltered while those obtained from the clusters region shift to smaller areas as the concentration is increased. This behavior can be reasonably explained if the nanoaggregates formation is completed near the lower limit of the range studied<sup>15a</sup> and the clusters formation continues for the higher spreading concentrations.<sup>16a</sup> In the former case, the same structures reach the interface until  $\sim 2 \text{ mg ml}^{-1}$  and consequently no changes should be observed in the isotherm. In contrast, for the high concentration range the progressive increase in the number or size of the clusters would be accompanied by a progressive decrease in the area per molecule.

In any case, the different behavior observed for low and high spreading concentrations may be further supported by the use of additional characterization techniques. On the other hand, it can no be guaranteed that no changes take place in the film organization after spreading. In particular, the interaction with water may induce changes in small structures where molecular access to the new interface is easier, especially if these exhibit amphiphilic nature. In this way, molecular orientation and association of species containing extended  $\pi$ -systems can be investigated more directly by spectroscopy rather than by interpreting isotherms alone. Moreover, the visualization of the film structure by means of microscopy usually offers valuable information that may help to elucidate more clearly the organization at the air-water interface.

#### 3.3.3 Compression-decompression cycles

In order to study the reversibility and homogeneity of the asphaltene films, successive compression-decompression cycles were recorded as shown in Fig. 4. The experiments were carried out at a constant rate of 10 mm/min for the compression and at a minimum rate of 2 mm/min for the decompression. The film was compressed to a target pressure of 20 mN/m and subsequently decompressed until a negligible surface pressure was obtained. To ensure complete relaxation, a minimum waiting time of 15 min was used before the next cycle was started. In Fig.

4, a large hysteresis can be observed between the first compression and the consecutive decompression. A loss of material towards the subphase during the compression process could be a possible explanation for the observed behavior.<sup>7c</sup> However, the second compression does not follow the initial decompression curve. It is clear that the second and successive curves show a reduced hysteresis, which is indicative of irreversible changes in the asphaltene film. It appears that during the first compression of the monolayer associated structures are formed that do not relax back to their original state when the film is decompressed.

A closer inspection of Fig. 4 reveals a strange phenomenon for the second and successive cycles as compared to the first one. Whilst below 12 mN/m the surface area for the second cycle is smaller than that for the first cycle, above this pressure a crossing between both isotherms is detected, producing an expansion of ~ 10% in surface area at 20 mN/m for the second cycle with respect to the first. The third cycle is almost coincident with the second, and successive cycles do not show any significant further changes in the isotherm profile. The crossing phenomenon observed during the two first successive compression cycles was observed in a whole set of five test experiments. De Miguel et al.<sup>32</sup> observed a similar behavior studying a calixarene derivative at the air-water interface. They attributed the crossing between isotherms to conformational changes in those molecules. In particular, they observed that compression induces a transition in the kind of hydrogen bonds formed by the calixarene molecules from intra- and intermolecular with other calixarene molecules to hydrogen bonds with water molecules at the interface. Equivalent changes can take place for the asphaltene film during the first compression-decompression cycle. In this way, rearrangement of the asphaltene molecules after the first cycle can lead to a denser packing as the monolayer is recompressed, giving rise to the sharp increase in surface pressure and indicating that a denser solid-like condensed phase has been reached during the second compression. Moreover, this more crystalline state (not reached during the first compression) must be associated with a more rigid structure of the asphaltene molecules in the film which avoids the progressive transition to a three-dimensional phase observed in the first cycle, and gives rise to a larger surface area in the high-surface-pressure region. This phenomenon will be investigated in depth with optics techniques below in this text.

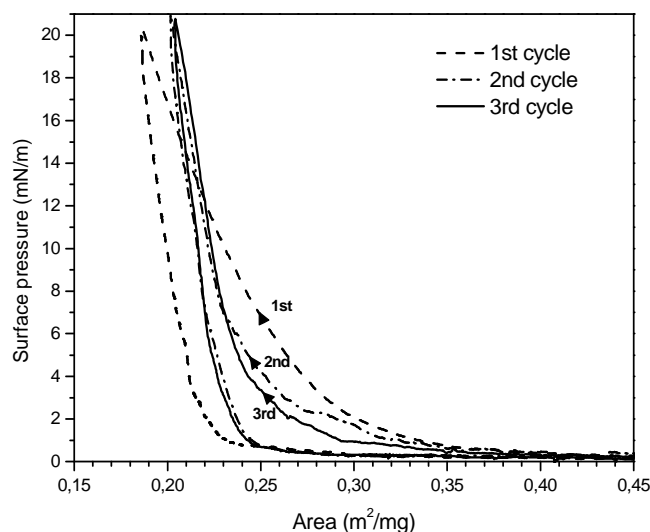


Fig. 4. Compression-decompression cycles of asphaltenes on pure water, bulk concentration 2mg/ml.

The same phenomenon was observed when the compression-decompression cycles were repeated using 10 mN/m as a target pressure. However, in this case the second compression showed a smaller expansion of the isotherm with respect to the first compression when compared to the previous experiment (target pressure 20mN/m). Furthermore, the third compression produced a new expansion that was maintained in the successive cycles. This means that for a lower target pressure (10 mN/m) the rearrangement process is only partially completed during the first cycle, and a second compression is needed to fully reach the new condensed state.

### 3.3.4 Brewster Angle Microscopy

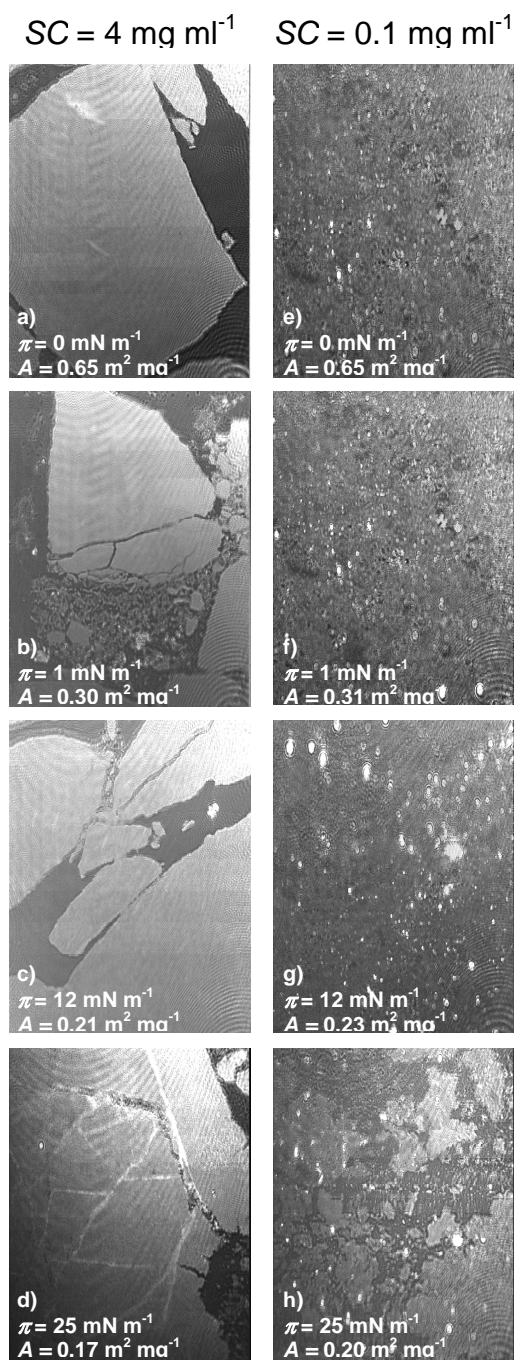
Direct observation of the morphology of the asphaltene films at the air-water interface was obtained by Brewster angle microscopy (BAM). In this technique, the reflectivity of the monolayer is determined by the layer thickness and its refractive index.<sup>33</sup> BAM images of asphaltene films obtained from two different spreading concentrations, 4 mg ml<sup>-1</sup> (left) and 0.1 mg ml<sup>-1</sup> (right) respectively, are shown in Figure 3. The images were taken at different surface pressures (0, 1, 12, and 25 mNm<sup>-1</sup>, respectively) for the two spreading concentrations (images a-d for 4 mg ml<sup>-1</sup> and e-h for 0.1 mg ml<sup>-1</sup>). The corresponding surface areas and image dimensions are shown in the figure 5.

As can be seen, the use of different spreading concentrations induces a strong difference in the film morphology, according to the example of different isotherm profiles given in Figure 3. In particular, the picture 5a (spreading concentration,  $SC=4 \text{ mg ml}^{-1}$ , area,  $A=0.65 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ) taken after an equilibration period of at least 15 min at a surface pressure of  $0 \text{ mN m}^{-1}$ , shows that big domains with much higher reflectivity than surroundings are formed already before compression. Such high reflectivity is reduced in the image by contrast adjustment for convenient visualization, and is typical of three-dimensional structures with increased thickness as compared to a pure monolayer. These domains can be attributed to an early self-association of the asphaltene clusters at the interface, clearly demonstrating that at submonolayer coverage these units are not uniformly distributed but associated in islands of different shapes and sizes. The dark regions of the image are then attributed to uncovered parts of the water surface, which is confirmed by the observation that the islands are very dynamic at this stage of the isotherm. During compression of this film, obtained from high spreading concentrations, the domains are driven together until they come into contact giving rise to the take off of the surface pressure, image 5b ( $SC=4 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $\pi= 1 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $A=0.31 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ). A nice proof of the film rigidity can be seen in image 5b, where the contact between domains is in fact a collision that causes some islands to crumble. Further compression means an increase in the surface pressure but not necessarily a complete coverage of the water surface, image 5c ( $SC=4 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $\pi= 12 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $A=0.21 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ). Again, the clusters are so densely packed that a net of interconnected domains can be formed over the entire available area, causing the increase of the surface pressure but leaving empty spaces in between. Higher surface pressures give rise to premature collapses that are not observed in the isotherm but clearly shown in image 5d ( $SC=4 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $\pi= 25 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $A=0.17 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ). As can be seen, bright lines appear in the inner part of the domain indicating the breakage of these structures. This state of low compressibility can not be directly inferred from the isotherm, where a lower slope is observed, due to the gradual emergence of the fractures at high pressures. These observations reveal that we are not dealing with a true monolayer and therefore special attention should be paid when extracting structural information from isotherms alone.

Conversely, the use of a lower spreading concentration results in a more homogenous film (image 5e,  $SC=0.1 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $\pi= 0 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $A=0.65 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ), where the asphaltene molecules are assumed to be associated in nanoaggregates already present in the original spreading solution. Although the film such obtained is more elastic and flexible, some small domains are still visible at this early stage, revealing the intrinsic tendency of asphaltenes towards aggregation. This image show clear differences with well known classical amphiphilic molecules (e.g. fatty acids), where no domains are observed at large surface areas (gas phase) due to the lack of intermolecular interactions and a perfect balance between hydrophobic and hydrophilic parts at the interface. At the same time, the contrast with the images from high spreading concentrations (5a) is also quite clear. Therefore, these three situations in image morphology draw a clear parallel with the hierarchical structures expected for asphaltenes (the Yen model updated in reference 36): molecules, nanoaggregates and clusters.

Upon compression, no significant changes are observed until the increase of the surface pressure (image 5f,  $SC=0.1 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $\pi= 1 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $A=0.31 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ) where small bright dots appear in the image. These have been observed in other systems<sup>34</sup> with similar behaviour to that found here and can be attributed to the formation of small asphaltene crystallites within the liquid film.<sup>35</sup> Further compression causes an increase in the film reflectivity and the darker area vanishes (image 5g,  $SC=0.1 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $\pi= 12 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $A=0.23 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ), this is due to a complete coverage of the water surface by a film in its liquid condensed state. Finally, for sufficiently high surface pressures, brighter domains corresponding to a more condensed or solid phase are formed (image 5h,  $SC=0.1 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $\pi= 25 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $A=0.20 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ). This means that the film could be fluid and reversible enough that a phase transition takes place in this stage of the isotherm.





**Figure 5.** Brewster Angle Microscope (BAM) images of asphaltene films obtained from two different spreading concentrations  $SC$ ,  $4 \text{ mg ml}^{-1}$  (left, images a-d) and  $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$  (right, images e-h), at different surfaces pressures,  $\pi$ , on water. The corresponding Area values ( $\text{m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ) are also indicated in the images. Image size:  $430 \text{ }\mu\text{m}$  width.

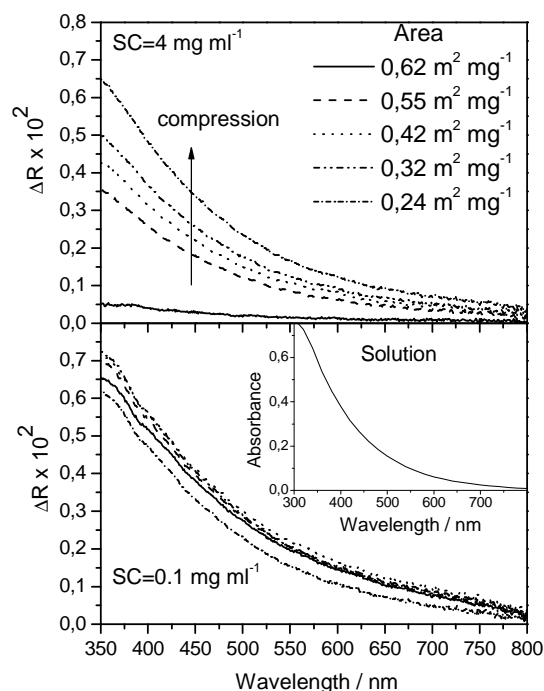
Alternatively, the appearance of these brighter domains can be due to the formation of asphaltene clusters corresponding to a three-dimensional

structure. In this case, molecules belonging to a much less surface active fraction of the asphaltene extract would be squeezed out of the monolayer, or the occurrence of multiple collapses would lead to a multilayer structure. In any case, some molecular mobility within the asphaltene film would be required to allow the above proposed changes.

The striking difference observed for the two spreading concentrations reveals that the behaviour of the asphaltenes at the air-water interface is strongly influenced by their previous degree of association in bulk solution. In this way, when the spreading concentration reaches the clustering threshold, highly associated three-dimensional structures are formed on the water surface thus reducing the asphaltene surface activity. Alternatively, the observed behaviour could be used as an additional proof of the proposed association dynamics of asphaltenes in organic solution.<sup>36</sup> In any case, the spreading concentration is a key parameter that largely determines the subsequent film behaviour and should be then taken into account when studying asphaltene films at the air water interface.

#### 3.3.5 Reflection Spectroscopy at the Air-Water Interface

Further information on the asphaltene Langmuir film behaviour was obtained by this technique<sup>22</sup> that has shown to be a valuable tool to infer the molecular organization, density, and orientation of chromophore molecules located at the air-water interface.<sup>34,37-38</sup> Figure 6 shows two series of reflection spectra ( $\Delta R$ ) of asphaltene films on water obtained from two different spreading concentrations, 4 mg ml<sup>-1</sup> (top) and 0.1 mg ml<sup>-1</sup> (bottom) respectively, taken at successive surface areas upon compression (the corresponding values for the two series are identical and are shown in the figure). Also represented in this figure (inset) is the asphaltene spectrum in toluene solution (concentration 0.1 mg ml<sup>-1</sup>). This spectrum consists of a monotonic increase in absorbance with decreasing wavelength.<sup>39</sup>



**Figure 6.** Reflection spectra  $\Delta R$  for asphaltene Langmuir films obtained from two different spreading concentrations  $SC$ ,  $4 \text{ mg ml}^{-1}$  (top) and  $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$  (bottom), taken at different surface areas ( $\text{m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ) as shown in the graph. For comparison, the spectrum measured in toluene solution (concentration,  $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$ ; length of the light path,  $0.2 \text{ cm}$ ) is plotted in the inset.

As can be seen in Figure 6, the spectral profile in solution is almost identical to that obtained at the air-water interface. This broad, increasing absorption profile has shown to be similar for most asphaltene extracts in spite of their different origin,<sup>40</sup> and is due to the overlapping spectra of many molecular components with a continuous population of aromatic species, where the number of electronic transitions increases at shorter waves. In this sense, the number of chromophores that contribute to the spectrum is huge and therefore individual absorption peaks are generally absent.

A different behaviour is again observed in the reflection spectra upon compression when using different spreading concentrations. On the one hand, the use of high spreading concentrations (Figure 6, top) results in a continuous increase of the film reflection ( $\Delta R$ ) as the available area is reduced. On the other, low spreading concentrations (Figure 6, bottom) give rise to a set of spectra that maintain their band intensity almost unaltered during the whole compression

process. Assuming that there is no loss of material toward the subphase, this last behaviour requires further explanation since the film compression is usually related to an absolute increase in the band intensity as a consequence of the increase of molecular density. However, when the chromophores are confined to two-dimensional systems like Langmuir films, they may exhibit a certain orientation angle with respect to the incident light (surface normal) in contrast to solution, where they are oriented at random. Changes in such orientation imply an extra contribution to the band intensity that needs to be taken into account.<sup>34</sup>

For low values of absorption, the reflection  $\Delta R$  observed under normal incidence of light, is given in a reasonable approximation by<sup>22</sup>

$$\Delta R = 2.303 \times 10^3 \Gamma f_{orient} \varepsilon \sqrt{R_i} \quad (1)$$

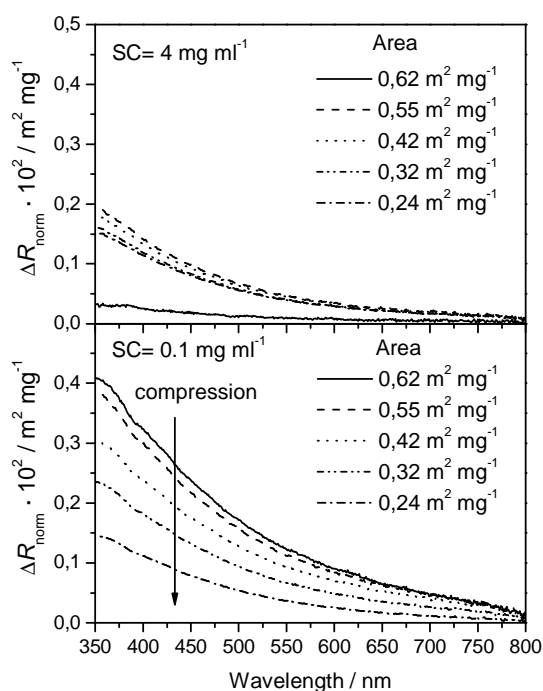
where  $\Gamma$  is the surface concentration in  $\text{mol cm}^{-2}$ ,  $R_i \approx 0.02$  is the reflectivity of the air-water interface at normal incidence,  $\varepsilon$  is the extinction coefficient given as  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , and  $f_{orient}$  is a numerical factor that takes into account the different average orientation of the chromophores in solution as compared to the film at the air-water interface. The value of the orientation factor  $f_{orient}$  is modulated by the relative orientation between the transition moments associated to the chromophores and the incident light.<sup>34,41</sup> This means that relative variations in  $\Delta R$  upon compression can be directly related to changes in the asphaltene orientation at the air-water interface, using as a reference the hypothetic angle between the plane containing the chromophores (polycyclic ring) and the normal to the water surface. In particular, if the chromophores change their average orientation during the compression process in such a way that their transition moments tend to orient normal to the water surface (in other words, an increase in their component normal to the interface), there will be a reduction in their interaction with the incident light, resulting in a negative contribution to the band intensity of the corresponding spectrum, in contrast with the positive contribution of the increasing molecular density. These two opposite effects can be expressed by Equation 1 as a decrease in the corresponding value of  $f_{orient}$  and an increase in surface concentration respectively, and their mutual cancellation is the only reasonable explanation for the observed behaviour for low spreading concentrations, in which the corresponding reflection spectra (Figure 5 bottom)

remains at constant intensity upon compression. At this point, it must be pointed out that no proofs for orientation changes of asphaltenes at the air-water interface have been found in the literature apart from those using pure monolayer techniques.

However, chromophore orientation changes will be shown more clearly by the normalization of the reflection spectra  $\Delta R$  at every surface area ( $\Delta R \Gamma^{-1} = \Delta R A$ ). Figure 7 shows the corresponding product  $\Delta R A = \Delta R_{\text{norm}}$  from those represented in Figure 6. To perform this calculation we have used the corresponding values of surface area in  $\text{m}^2 \text{mg}^{-1}$  instead of those of area per molecule, which means that the molecular weight (average molecular weight in this case) will be a constant parameter of  $\Delta R_{\text{norm}}$ . As can be seen in Figure 7 (top), the normalized reflection spectra obtained for high spreading concentrations do not experience any significant change during the compression process, apart from that obtained at the beginning of isotherm. A constant value of  $\Delta R_{\text{norm}}$  at different surface pressures is expected if all chromophores remain at the interface in constant orientation and association. This supports the view that after spreading, the self-organized domains of clustered asphaltenes are driven together and come into close contact without further reorganization, as shown by BAM for high spreading concentrations (Figure 5, images a-d). Therefore, the average orientation of the chromophores, possibly a mixture of angles and conformations, is maintained inside the cluster during the rest of the compression process. Exceptionally, the low intensity spectrum obtained at high areas is strongly affected by the heterogeneity of the uncompressed film, where the uncovered parts and the dynamic movement of the domains make more difficult a proper signal registration giving rise to low values that do not inform about the actual molecular density.

On the other hand, the set of invariable spectra obtained for low spreading concentrations (see Figure 6, bottom) unequivocally leads to a progressive decrease of the corresponding normalized spectra upon compression, as shown in Figure 7 (bottom). As stated above, this means that, as the available area is reduced, the asphaltene chromophores progressively change their average orientation towards a smaller angle between the polycyclic (aromatic) ring and the normal to the water surface. This result is also in good agreement with the

behaviour observed by BAM for low spreading concentrations, since some mobility in a flexible film, either at molecular or nanoaggregate level, is needed to exhibit such progressive orientation changes. Conformational changes in the nanoaggregates, as compared to bulk solution, could be required to promote such behaviour. Obviously, the proposed structures for the nanoaggregates in solution, with the alkane chains completely surrounding the outside,<sup>15a</sup> does not seem to be the most stable configuration at the air-water interface where the interfacial forces direct the specific arrangement of species with amphiphilic nature.

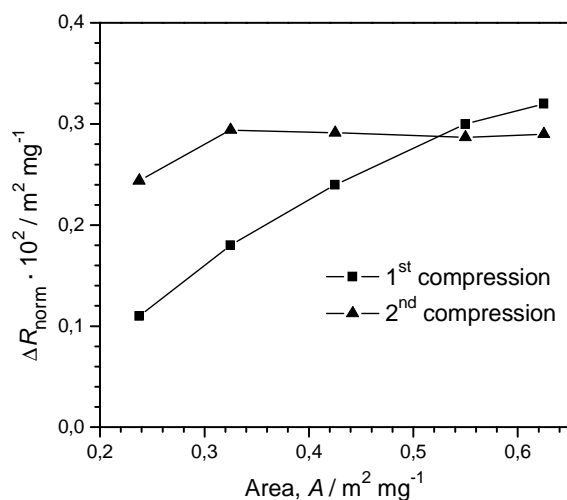


**Figure 7.** Plots of the corresponding values of  $\Delta R_{\text{norm}} = \Delta R \cdot A$  for asphaltene Langmuir films obtained from two different spreading concentrations (SC),  $4 \text{ mg ml}^{-1}$  (top) and  $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$  (bottom) upon compression, from those represented in Figure 5. The corresponding values of surface area ( $\text{m}^2 \text{ mg}^{-1}$ ) are shown in the graph.

In any case, the validity of this technique to detect orientation changes at the air-water interface of model compounds, such as side alkyl chain substituted porphyrins, has been successfully proven.<sup>35</sup> In that case, different degrees of aggregation are unambiguously associated with the existence or absence of molecular orientation changes under compression. Although the degree of molecular order displayed by these compounds may be higher as compared to polydispersed

asphaltenes, the common molecular structure now widely accepted for asphaltenes<sup>34</sup> (possibly one central chromophore composed by 4-10 fused rings surrounded by alkane chains) further justify the use of the present optical measurements. Obviously, the changes observed for asphaltenes should be taken as an average of all existing chromophores.

In order to obtain further information, reflection spectra were recorded during the cycles and the corresponding values of  $\Delta R_{\text{norm}}$  at 400 nm are plotted in Figure 8 versus the available surface area. As can be seen, the normalized reflection invariably decreases during the first compression as previously shown in Figure 7. However, this trend is not followed during the second compression, which starts with a slightly lower value of  $\Delta R_{\text{norm}}$  that is maintained until the final increase of the surface pressure. This means that, on average, the asphaltene chromophores do not experience a change towards a more tilted orientation during the second compression, in clear contrast to the first one. A reasonable explanation for this phenomenon can be found again in conformational changes of the asphaltene units (nanoaggregates) upon the first compression. In particular, it can be assumed that this compression induces a structural transition that promotes a higher interaction with the water molecules at the interface,<sup>32</sup> preventing the orientation changes during the second and successive compressions. This process must obviously coexist with the condensed structures observed by BAM (image 5-h) that possibly correspond to a much less surface active fraction of the asphaltene extract. Taken as a whole, this rearrangement after the first cycle can explain the observed crossing between the isotherms since a denser packing of the asphaltene film is recompressed gives rise to a reduced area at low surface pressures, while a stronger interaction with water should account for the sharp increase in surface pressure indicating that a solid-like phase has been reached. This more rigid structure (not reached during the first compression) would lead to a larger surface area in the high-surface-pressure region.



**Figure 8.** Plot of the normalized reflection  $\Delta R_{\text{norm}}$  at 400 nm versus the corresponding surface area during the first and second compression of the cycles shown in Figure 7.

### 3.3.6 Stability curves

Stability of the asphaltene monolayer was studied by compressing the film at 20 mN/m and measuring the temporal loss of relative surface area ( $A/A_0$ , where  $A_0$  is the initial area) at constant surface pressure. As can be observed in curve A Fig. 9, the film undergoes a relatively rapid loss of area at in the initial stages that becomes progressively slower and accounts for a total loss of ~13 % of the initial surface area after almost five hours. In a similar experiment, Ese et al.<sup>7d</sup> obtained an area loss of ~10% confirming that asphaltene monolayers exhibit relatively high stability at constant surface pressure.

In order to obtain further confirmation of the changes proposed in the previous subsection for the asphaltene film under compression, a stability curve was measured at 20mN/m after a compression-decompression cycle (target pressure 20mN/m). As can be seen in curve B Fig. 9, a more stable film is obtained after this process when compared to that obtained after a single compression. In particular, no initial area loss is observed showing a total decrease of only 5% of the initial value. Taking into account that the obtained surface area at 20 mN/m after a compression-decompression cycle is 10% larger than that obtained after a



single compression, this result further confirms that the asphaltene monolayer never returns to its original state.

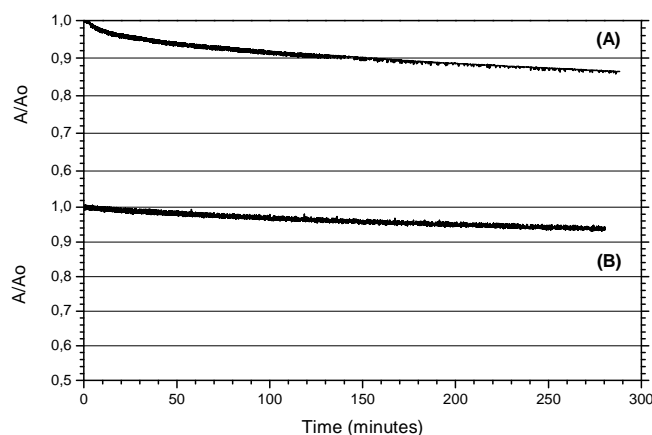


Fig. 9. Stability curves of asphaltenes at 20 mN/m (A) after a single compression, and (B) after a compression-decompression cycle (target pressure = 20 mN/m) and a successive compression. Bulk concentration = 2 mg/ml.

### 3.3.7 Effect of temperature on $\pi$ -A isotherms

Fig. 10 shows the  $\pi$ -A isotherms obtained for asphaltenes spread from 2mg/ml toluene solution at three different temperatures selected from a series of systematic measurements. It can be noticed that the isotherm at 50°C is more expanded than the one at 21°C at low surface pressures, whereas it becomes more contracted when the surface pressure is increased. Similar results have been obtained by Zhang et al.<sup>7e</sup> On the other hand, when the temperature is reduced to 5°C, the resulting isotherm corresponds to smaller surface areas than those at higher temperatures in the whole pressure range.

It is well established that the increase of temperature in typical monolayers of amphiphilic molecules results in an expansion of the corresponding isotherm.<sup>30</sup> This is due to the higher mobility of the alkyl chains with temperature with the corresponding reduction in the Van der Waals attractive forces. At low surface pressures, our asphaltene isotherms seem to be governed by this effect showing the expected trend of molecular area with temperature,  $A_{5^{\circ}\text{C}} < A_{21^{\circ}\text{C}} < A_{50^{\circ}\text{C}}$ . On the other hand, the proposed molecular models for asphaltenes usually

assume branched structures.<sup>31</sup> Such structures can become more flexible at higher temperatures, thereby allowing for a more densely packed intermolecular arrangement that would reduce the corresponding molecular area. This latter effect would prevail at 50°C when the film is compressed to high surface pressures, giving rise to the observed reduction in the surface area.

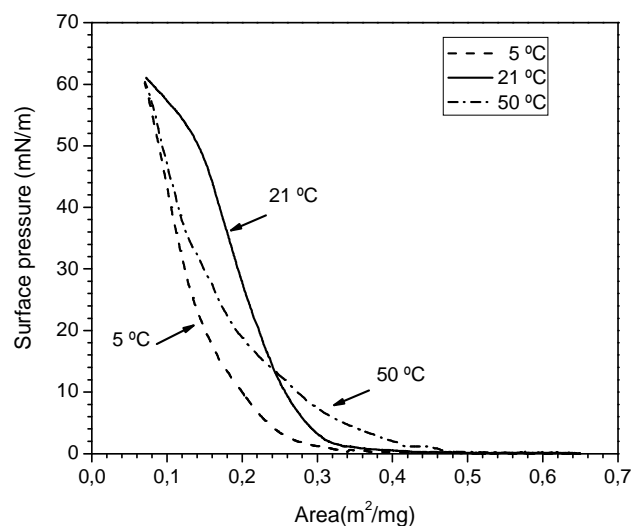


Fig. 10. Surface pressure isotherms for asphaltenes at different temperatures (bulk concentration 2mg/ml).

### 3.3.8 Conclusions

The ability of asphaltenes extracted from Arabian light crude oil to form stable films at air-water interface can be investigated by Brewster Angle Microscopy and Reflection Spectroscopy in addition to conventional monolayer techniques. In this sense, measurements from these additional techniques add new information to the isotherms that explains the observed behaviour at the interface. The isotherm profile represents a first qualitative step to understand such behaviour with the absence of clear phase transitions indicating the coexistence of more than one condensed phase. The use of reliable molecular weight distributions leads to more realistic average molecular area values as compared to previous studies. Even so, these data alone do not offer definite information on association or orientation phenomena at the interface. However, the use of spreading concentrations in the 0.1-15 mg ml<sup>-1</sup> range reveals remarkable differences in the corresponding isotherm profile and surface area that can be directly related to well

known different degrees of association in bulk solution. In particular, for spreading concentrations above 2 mg ml<sup>-1</sup> more condensed isotherms are progressively obtained. Interestingly, this break point corresponds to the association threshold where stable nanoaggregates, present in the low concentration range, start to form clusters. Direct visualization by Brewster angle microscopy confirms this finding. Films obtained from high spreading concentrations (clusters) show big self-associated domains with high reflectivity that are driven together without any further reorganization under compression. Conversely, films obtained from low spreading concentrations (nanoaggregates) show a more homogeneous structure with reduced contrast. Reflection spectroscopy also reveals clear differences for these two spreading concentration ranges. According to normalized spectra under compression, no changes in average chromophore orientation are observed for high spreading concentrations while a progressive reduction is shown for low values. This technique also helps to explain the film behavior from low spreading concentration under successive compression-decompression cycles.

## REFERENCES

- [1] H.W. Yarranton, H. Hussein, J.H. Masliyah, *J. Colloid Interface Sci.* 2000, 228, 52.
- [2] R.F. Lee, *Spill Sci. Technol. B* 1999, 5, 2, 117.
- [3] K. Khristov, S.D. Taylor, J. Czarnecki, J.H. Masliyah, *Colloid Surf. A* 2000, 174,1–2, 183.
- [4] P.J. Brandvik, P.S. Daling, DIWOREport No. 10, IKU Sintef Group, Trondheim, Norway, 1990.
- [5] A.L. Bridie, T.H. Wanders, W. Zegveld, H.B. Van der Heijde, *Mar. Pollut. Bull.* 1980, 11, 343.
- [6] M. Bobras, M. Fingas, E. Tennyson, *Chemtech.* 1980, 22, 236.
- [7] a) O.K. Kimber, R.L. Reed, I.H. Silberberg. *Soc. Pet. Eng. J.* 1966, 6, 153. b) T.J. Jones, E.L. Neustadter, K.P. Whittingham. *J.Can. Pet. Technol.* 1978, 17, 100. c) R.M. Leblanc, F.C. Thyron. *Fuel* 1989, 68, 260, d) M.H. Ese, X. Yang, J. Sjöblom. *J. Colloid Polym Sci.* 1998, 276, 800. e) L.Z. Zhang, S. Lawrence, Z. Xu, J.H. Masliyah. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 264, 128.
- [8] H. Groenzin, O.C. Mullins. In ref 39, chapter 2, and references therein.
- [9] R.P. Rodgers, A.G. Marshall. In ref 39, chapter 3, and references therein.
- [10] O.C. Mullins. *Fuel* 2007, 86, 309.
- [11] a) B. Andrews, R. Guerra, O.C. Mullins, P.N. Sen. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 8093. b) M.H. Schneider, B. Andrews, S. Mitra-Kirtley, O.C. Mullins. *Energy Fuels* 2007, 21, 2875.
- [12] a) O.P. Strausz, I. Safarik, E.M. Lown, A. Morales-Izquierdo. *Energy Fuels* 2008, 22, 1156. b) T.J. Morgan, M. Millan, M. Behrouzi, A.A. Herod, R. Kandiyoti. *Energy Fuels* 2005, 19,164.
- [13] A.R. Hortal, B. Martínez-Haya, B.; M.D. Lobato, J.M. Pedrosa, S. Lago. *Mass Spectrom.* 2006, 41, 960.
- [14] A.E. Pomerantz, M.R. Hammond, A.L. Morrow, O.C. Mullins, R.N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 7216.
- [15] a) G. Andreatta, N. Bostrom, O.C. Mullins. In ref 39, chapter 9. b) E. Sheu, Y. Long, H. Hamza. In ref 38, chapter 10. c) D.E.Freed, N.V. Lisitza, P. Sen, Y.Q. Song. In ref 39, chapter 11.
- [16] a) I.K. Yudin, M.A. Anisimov. In ref 38, chapter 17. b) K. Oh, M. Deo. In ref 19, chapter 18.

- [17] H. Chou, C. Chen, K.F. Stork, P.W. Bohn, K.S. Suslick. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 383.
- [18] H. Bücher, K.H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, D. Möbius, F.P. Schäfer, J. Sondermann, W. Sperling, P. Tillmann, J. Wiegand, *J. Mol. Cryst.* 1967, 2, 199.
- [19] T. Takenaka, K. Nogami, H. Gotoh, R. Gotoh. *J. Colloid Interface Sci.* 1971, 35, 395.
- [20] T. Kawai, T. Umemura, T. Takenaka. *Langmuir* 1990, 6, 672.
- [21] R. Azumi, M. Matsumoto, Y. Kawabata, S. Kuroda, M. Sugi, L.G. King, M.J. Crossley. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 12869.
- [22] Grüniger, H.; Möbius, D.; Meyer, H. *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 3701.
- [23] D. Hönig, A. Overbeck, D. Möbius. *Adv. Mater.* 1992, 4, 419.
- [24] R. Tanaka, S. Sato, T. Takanohashi, J.E. Hunt, R.E. Winans, *Energy Fuels* 2004, 18, 1405.
- [25] S. Acevedo, L.B. Gutierrez, G. Negrin, J.C. Pereira, B. Mendez, F. Delolme, G. Dessalces, D. Broseta, *Energy Fuels* 2005, 19, 1548.
- [26] E.Y. Sep, *Energy Fuels* 2002, 16, 74.
- [27] H. Groezin, O.C. Mullins, *J. Phys. Chem. A* 1999, 19, 11237.
- [28] Mohammed, R.A. Bailey, A.L. Luckham, P.F. Taylor, S.E. *Colloids Surf. A.* 1993, 80, 237.
- [29] a) Y. Ruiz-Morales. In ref 38, chapter 4. b) G.W. Zajac, N.K. Sethi, J.T. Joseph, D.J. Thomson, P. Weiss. *S. Scanning Microsc.* 1994, 8, 463. c) A. Sharma, O.C. Mullins. In ref 39, chapter 8. d) H. Groenzin, O.C. Mullins. *Energy Fuels* 2000, 14, 677.
- [30] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Interscience, New York, 1960.
- [31] J.H. Pacheco-Sánchez, F. Álvarez-Ramírez, J.M. Martínez-Magadán, *Energy Fuels* 2004, 18, 6, 1676.
- [32] G. de Miguel, J.M. Pedrosa, M.T. Martín-Romero, E. Muñoz, T.H. Richardson, L. Camacho, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 3998.
- [33] D. Hönig, D. Möbius. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4590.
- [34] J.M. Pedrosa, C.M. Dooling, T.H. Richardson, R.K. Hyde, C.A. Hunter, M.T. Martín, L. Camacho. *Langmuir* 2002, 18, 7594.
- [35] E. Loste, E. Diaz-Marti, A. Zorbakhsh, F.C. Meldrum. *Langmuir* 2003, 19, 2830.
- [36] O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* Eds.; Springer: New York, 2007.
- [37] R.C. AHuja, P.L. Caruso, D. Möbius, G. Wildburg, H. Ringsdorf, D.J. Philp, A. Preece, J.F. Stoddart. *Langmuir* 1993, 9, 1534.

- [38] M.T. Martín, I. Prieto, L. Camacho, D. Möbius. *Langmuir* 1996, 12, 6554.
- [39] O.C. Mullins, E.Y. Sheu. *Structures and Dynamics of Asphaltenes* Eds.; Plenum Press: New York, 1998.
- [40] I.N. Evdokimov, N.Y. Eliseev, B.R. Akhmetov. *J. Pet. Sci. Eng.* 2003, 37, 135.
- [41] J.M. Pedrosa, M.T. Martín-Romero, L. Camacho, D. Möbius. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 2583.

## **CAPITULO 4.** Interfacial behavior of asphaltene fractions

## ABSTRACT

Amphiphilic properties and aggregation tendency of fractioned asphaltenes have been studied using a Langmuir trough. Two fractions from three different crude oils (Dalia, Glitne and Grane) have been extracted by using two *n*-pentane/crude oil volume ratios (3:1 and 18:1) in a two-step precipitation procedure. The obtained fractions exhibit significant variations in their ability to form true monolayers at the air-water and liquid-liquid interfaces. Successive compression-decompression cycles at the air-water interface were carried out to determine the monolayer behaviour. Stability study corroborates previous interfacial experiments with pendant drop method, where different properties at the interface were obtained. Finally, BAM images of high contrast revealed conclusions in good agreement with the rest of the previous experiments. These results confirm a different chemical structure and aggregation state of the fractions, showing the first fraction lower activity and different behaviour at the air-liquid and liquid-liquid interface, forming aggregates separated by empty spaces at low surface pressures. On the other hand, second fractions present more homogeneous films even with higher surface pressures.



## 4.1 Introduction

Asphaltenes are the heaviest and most aromatic fraction of crude oil. Condensed polyaromatic rings, aliphatic side chains, heteroatoms (oxygen, nitrogen, and sulphur), hydrophilic moieties (-OH, -COOH, and NHO- groups) and associated metals (primarily Nickel and Vanadium) are considered components of the complex structure of this material.<sup>1-6</sup> The existence of amphiphilic groups in these molecules gives rise to surface activity allowing the formation of stable films at the air-water and liquid-liquid interfaces.<sup>7-16, 18-24</sup> Asphaltenes, along with resins and particles, are commonly considered to be responsible for the stabilization of water-in-oil emulsions.<sup>6,25-26</sup> These emulsions are undesirable for a number of reasons, including pipeline and reservoir corrosion, additional cost of recovery and transport and a greater environmental damage in oil spillage on the sea.

In order to get a better understanding of asphaltene effect on emulsion stability, many investigations were carried out in the field of interfaces in the last twenty five years. Leblanc and Thyron<sup>8</sup> studied asphalts, asphaltenes and deasphalted oils at the air-water interface obtaining multilayers structures when these compounds were spread onto the water subphase. Mohammed et al.<sup>9</sup> used several ratios resin/asphaltene to get different isotherms at the air-water interface, concluding that asphaltenes form solid films at the air-water interface. Moreover, using high resin ratios, isotherms with smaller collapse pressure were obtained. Ese et al.<sup>10</sup> studied the film forming properties of asphaltenes from North Sea, European continent and Venezuela. They found that asphaltenes form less compressible and polar films than resins, with an important intermolecular aggregation during the compression process, strongly influenced by the spreading solvent and asphaltene bulk concentration, giving rise to different surface areas at a given pressure. Zhang et al.<sup>11-12</sup> studied asphaltene Langmuir films at the air-water and toluene-water interfaces. They investigated fractions with high and low molecular weight at the air-water interface finding a very similar behaviour characterized by close resemblance of their surface pressure-area, hysteresis and relaxation isotherms. At the liquid-liquid interface, they showed how the asphaltenes do not migrate from the monolayers toward toluene or water subphases. Different experiments with Langmuir trough were carried out by Diaz et

al.<sup>13</sup>, Cadena et al.<sup>14</sup>, Vieira et al.<sup>15</sup>, Orbulescu et al.<sup>16</sup> and Fan et al.<sup>24</sup> with very similar results about the behaviour of the asphaltenes at the air-water-interface. Lobato et al.<sup>21-22</sup> showed the importance of aggregation processes in asphaltene behaviour at the air-water interface, concluding that concentration of the spreading solution is a relevant aspect in interfacial studies. In particular, they showed that the nanoaggregate to cluster transition described in the modified Yen model<sup>17</sup> can be observed at the interface when milligram per liter and gram per liter spreading concentrations are used respectively. These findings were well supported by in situ Brewster angle microscopy (BAM) images. Afterwards, Alvarez et al.<sup>18,23</sup> corroborate Lobato et al.<sup>21-22</sup> BAM images<sup>22</sup> with similar conclusions regarding asphaltene aggregation.

The fractionation of asphaltenes has been investigated by several authors.<sup>1,27-30</sup> The interest of this study is based on the idea for which asphaltenes are formed by various fractions with different properties. Fractionated asphaltenes can be separated using different solvents or different solvent/crude oil volume ratios. A 40:1 *n*-alkane-to-crude oil ratio is normally used to get whole asphaltenes from crude oil. However, different ratios can be used in order to obtain specific fractions with emphasized or diminished amphiphilic or aggregation properties. In this way, Fossen and co-workers<sup>30</sup> obtained two fractions by applying a two-step precipitation procedure with increasing pentane-to-crude oil ratios. They used interfacial tension measurements (IFT), small angle neutron scattering (SANS) and near infrared spectroscopy (NIR) to determine the interfacial activity and aggregation properties of the two fractions. They found that the second fraction, more soluble, exhibited a higher interfacial activity as compared to the first one, with interfacial tension reductions in the range 35-54% and 3-23% respectively. SANS experiments also demonstrated the formation of bigger aggregates in the first fraction, less soluble, by comparing the radius of gyration ( $R_G$ ) in both cases. These results were further supported by NMR and FTIR indicating that the less soluble fraction exhibits a larger and more polar aromatic core while the less soluble fraction possesses more branched aliphatic side chains with a larger degree of hydroxylic and carboxylic groups. In this work we have used the same method than Fossen et al.<sup>30a</sup> to obtain asphaltene fractions that subsequently, have been

investigated at different interfaces using methods as Langmuir trough and Brewster Angle Microscopy.

## 4.2. Materials and Methods

Asphaltenes from West Africa (Dalia), and North Sea (Glitne and Grane) were used in these experiments. Cyclohexane, pentane and toluene (HPLC grade) were obtained from Merck. Ultrapure water with a resistivity greater than 18.2 M $\Omega$  cm produced by a Millipore system was used as the aqueous subphase.

Asphaltene fractions were obtained using two different ratios n-alkane/crude oil. The less soluble fraction was obtained by using 3:1 volumes of n-pentane/crude oil with subsequent filtration after 24 h. The second fraction (more soluble) was obtained by adding n-pentane to the filtrated oil/pentane mixture from the first precipitation in a total solvent-to-crude oil ratio of 18:1. This mixture was left on a shaker for another 24 h. before filtration. The filtration procedure was performed by adding small volumes of n-pentane which was flushed through the filter cake until the liquid flowing through was colourless. The two asphaltenes fractions were dried and stored under N<sub>2</sub> atmosphere.

Air-liquid experiments were recorded with a KSV Langmuir minitrough system. The trough, equipped with two movable barriers, is made of Teflon and has an area of 275.6 cm<sup>2</sup>. The barriers are made of amphiphilic delrin. The temperature was kept at 294.0  $\pm$  0.5 K, if not otherwise mentioned. The asphaltenes were spread on the water surface from toluene solutions with a concentration range from 0.1 to 2 mg/ml. The barrier speed was set at 10 mm/min. For the surface pressure measurements, a 10mm wide paper plate (cut from Whatmans's Chrl chromatography paper) was used as a Wilhelmy plate, previously soaked with ultrapure water. The solvent was allowed to evaporate for 15 minutes before the measurements were started.

Liquid-liquid experiments were carried out using a NIMA 302LL Langmuir trough. The trough equipped with two movable barriers is made of Teflon and has

an area of 300 cm<sup>2</sup>. The temperature was kept at 294.0 ± 0.5 K. The asphaltenes were spread on the subphase using two different methods. In the first one, called *Spread monolayers method*, the asphaltenes are spread onto the water subphase before the organic phase is added. The second method, called *Adsorbed monolayers method*, is characterized by spreading the asphaltene solution onto the organic phase once it is placed on top of the water subphase. The barrier speed was set to 10 mm min<sup>-1</sup>. This system has a PTFE frame to separate both liquid phases and to allow the barriers movement during the compression-decompression cycles.

Brewster Angle Microscopy (BAM) was used to gain additional information on the molecular organization of asphaltenes in monolayers at the air-water interface. Details of this technique have been published elsewhere.<sup>31</sup> A Nanofilm technologie (Göttingen, Germany) BAM2*plus* (with a lateral resolution of 2 μm), has been used in this study. The image-processing procedure included a geometrical correction of the image, a filtering operation to reduce interference fringes and noise as well as a scanner that allowed obtaining entirely focused images. Furthermore, the brightness of each image was scaled to improve contrast. The size of the images is 430 μm in width.

The onset of precipitation in cyclohexane/toluene mixtures was detected using near-infrared light and looking at the baseline elevation at 1600 nm due to scattering by particles. The instrument used was a Multipurpose Analyzer (MPA) from Bruker Optics. The fractioned asphaltenes were dissolved in toluene before cyclohexane was added to obtain cyclohexane/toluene mixtures ranging from 0/100 to 100/0. The final concentration of asphaltenes was 2 mg/ml in all cases. The samples were sonicated for 5 minutes and left on a shaker for 24 h before starting the measurements.

### 4.3. Results and discussion

#### 4.3.1. Langmuir experiments at the air-water interface

Figure 1 shows the behaviour of the two fractions from the three different asphaltenes Dalia (A), Glitne (B) and Grane (C) at the air-water interface. Due to

the big controversy found in the literature regarding the asphaltene molecular weight distribution, with values in the huge range of 500-10000 amu,<sup>11,32-46</sup> we have chosen to plot the measured isotherms taking the weight of spread material (in  $\text{m}^2 \text{mg}^{-1}$ ) as reference. Therefore, the interpretation of the obtained data for the asphaltene isotherms will be interpreted only as relative variations of this value. The straight line in Figure 1 symbolizes the less soluble fraction (obtained using 3:1 n-pentane to crude oil ratio) in all the cases, while dotted lines represent the fraction obtained with an 18:1 volume ratio. Regarding the shape of the isotherms, no phase transitions were observed, in contrast to classic amphiphilic materials where clear phase transitions take place under compression. This behavior is in good agreement with those found in the literature for whole asphaltenes.<sup>8-16,21-24</sup>

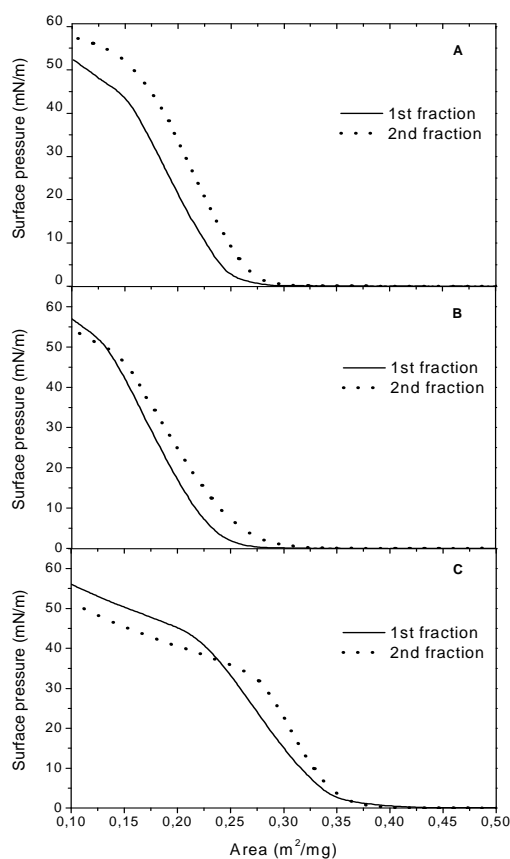


Figure 1: Surface pressure-Area isotherms of fractionated Dalia (A), Glitne (B) and Grane (C) asphaltenes at 0.1 mg/ml.

As can be observed in Figure 1, more compressed isotherms were obtained for the first fraction in the three cases, whereas more expanded isotherms

were reached when the second fraction was spread onto the water subphase. This result reveals a common behaviour of the two employed fractions, irrespective of the asphaltene source. Two aspects are involved in this phenomenon, a different tendency to self-aggregation and the amphiphilic properties of the molecules. Polar groups with a high amphiphilic character are able to compensate the forces existing at the interface giving raise to a more stable film with increased molecular area at a given surface pressure. On the contrary, more condensed aromatic rings with low polarity increase the presence of  $\pi$ - $\pi$  interactions and their tendency to aggregate, reducing the surface activity and the area reached at a given pressure. As a consequence, less elastic films with stacked structures are formed at the interface, which can not be considered true monolayers, when the bulk concentration is too high. The first feature is more accentuated in the more soluble fraction while the second one is more pronounced in the less soluble extract.

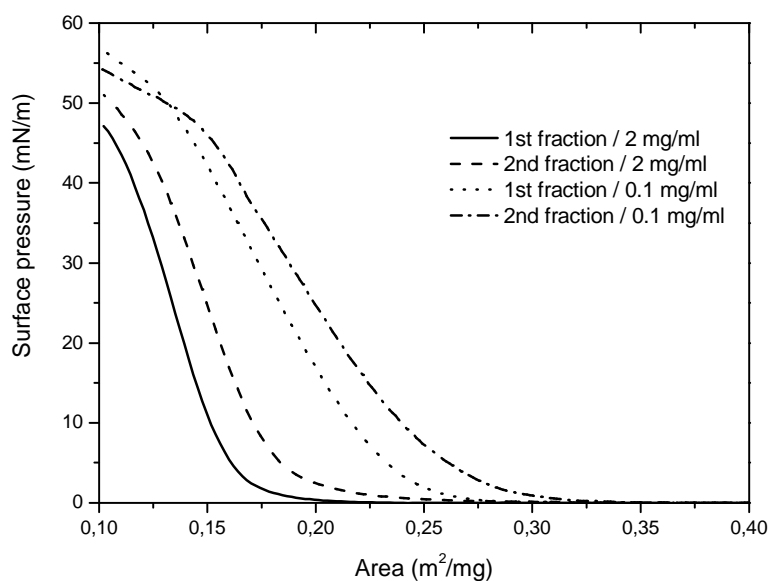


Figure 2: Glitne asphaltene isotherms for different bulk concentrations (mg/ml) in toluene.

The influence of the spreading concentration on Glitne asphaltenes films was investigated in Figure 2. The concentration range studied was from 0.1 mg/ml to 2 mg/ml. An increment in the concentration gave rise to more compressed isotherms. A very similar shape for the isotherms was found for all concentrations, but a different take-off of the surface pressure was observed when 0.1 or 2 mg/ml

were used. The same influence was obtained for Dalia and Grane asphaltenes. This phenomenon has been extensively explained for other asphaltenes<sup>22</sup> in terms of the nanoaggregate to cluster transition in the spreading solution, giving rise to bigger aggregates at the air-water interface, that occupy less area per molecule, when 2 mg/ml solutions are used. A similar behaviour has been found with different asphaltenes<sup>10,21,22</sup> and tetraphenylporphyrins.<sup>47</sup>

#### 4.3.2. Interfacial behavior of asphaltenes at the liquid-liquid interface

A phase with toluene-cyclohexane mixture is used in the liquid-liquid experiments. The use of cyclohexane-toluene allows us to understand the issues of commercial processes in which solvents of different aromaticity are used to control the precipitation of asphaltene and the stability of emulsions. Due to the aromaticity of the solvent, it can be changed readily by changing the cyclohexane to toluene volume ratio, a study with different cyclohexane-toluene ratios is necessary.

Asphaltene molecules can be present at the interface forming monomers, aggregates and precipitated particles. In order to ensure the presence of only monomers and aggregates, a cyclohexane-toluene volume ratio lower than that of the precipitation onset point will be used. To calculate the exact point where the asphaltene start to precipitate, experiments using Near-infrared spectroscopy were carried out. According to Aske et al.<sup>48</sup>, changes in absorbance at 1600 nm give an idea about the formation of aggregates in solution, due to scattering by particles that produces an elevation in the baseline. The obtained results are summarized in Table 1 and conclude that the precipitation of asphaltene molecules is avoided when cyclohexane ratios  $\leq 80\%$  are used.

Ratio Cyclohexane/toluene	Dalia 1 <sup>st</sup> fraction	Dalia 2 <sup>nd</sup> fraction	Glitne 1 <sup>st</sup> fraction	Glitne 2 <sup>nd</sup> fraction	Grane 1 <sup>st</sup> fraction	Grane 2 <sup>nd</sup> fraction
0/100	0,3042	0,2913	0,2258	0,2167	0,2341	0,2131
10/90	0,3042	0,2914	0,2257	0,2171	0,2342	0,2134
20/80	0,3048	0,2916	0,2260	0,2174	0,2350	0,2146
30/70	0,3047	0,2916	0,2254	0,2178	0,2341	0,2142
40/60	0,3050	0,2915	0,2258	0,2175	0,2342	0,2144
50/50	0,3050	0,2917	0,2255	0,2178	0,2341	0,2141
60/40	0,3045	0,2911	0,2258	0,2177	0,2346	0,2146
70/30	0,3040	0,2911	0,2259	0,2175	0,2441	0,2145
80/20	0,3046	0,2914	0,2258	0,2174	0,2444	0,2148
90/10	0,3272	0,2914	0,2430	0,2174	0,3007	0,2147
100/0	0,4008	0,3933	0,2508	0,2353	0,4513	0,4394

Table 1: Absorbance at 1600 nm for asphaltene solutions in cyclohexane-toluene mixtures at 1 mg/ml.

In addition, the amount of cyclohexane needed to increase drastically the absorbance is bigger for the second fraction in all the cases, indicating a reduced ability of this fraction to form larger aggregates and precipitates at the liquid-liquid interface. Therefore, a 50/50 v/v ratio toluene-cyclohexane was used in our experiments.

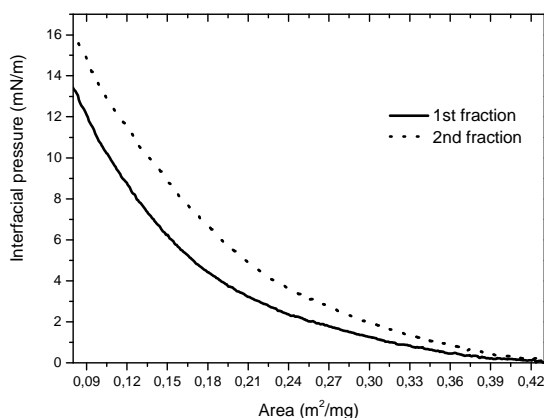


Figure 3: Spread monolayers method isotherms for Grane asphaltenes at the cyclohexane/toluene - water interface. Bulk concentration = 1 mg/ml

Two different methods were applied to study the film forming properties of asphaltenes at the liquid-liquid interface. In the first one, called *Spread monolayers method*,<sup>49</sup> the asphaltenes are spread onto the water subphase before the organic phase is added. The second method, called *Adsorbed monolayers method*,<sup>49</sup> is characterized by spreading the asphaltene solution onto the organic phase once it is placed on top of the water. In this case, the asphaltenes need to migrate to the interface according to their amphiphilic properties, showing a more realistic behaviour if we compare it with the real movement of the asphaltenes inside the emulsions during the industrial processes.

Using *spread monolayers* for Grane fractions (Figure 3), a notorious difference between the first and the second fraction is observed, with the second one showing more surface activity. In this way, when the film is compressed to the lower available area value (0,08 m<sup>2</sup>/mg), the first fraction reaches an interfacial pressure of 13.2 mN/m while the second fraction grows to 16 mN/m. This behaviour is kept during the whole experiment indicating that a more aggregated film is formed for the first fraction. A similar tendency was founded for Dalia and Glitne



fractions. Comparing only the second fraction of Dalia, Glitne and Grane (Figure 4) we obtain the highest pressure values during the compression for Grane, followed by Dalia and Glitne. This is in good agreement with the results obtained by Fossen et al. using interfacial measurements with the same samples.<sup>30a</sup>

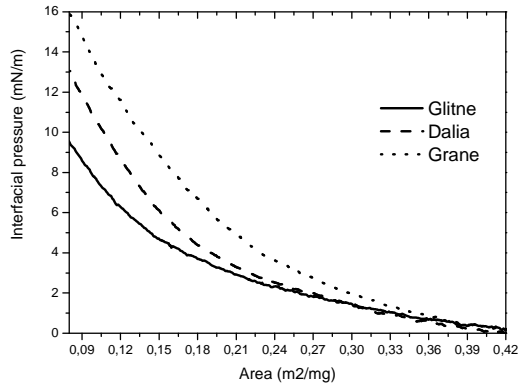


Figure 4: Comparison between Dalia, Glitne and Grane for the second fraction using spread monolayers method. Bulk concentration = 1 mg/ml.

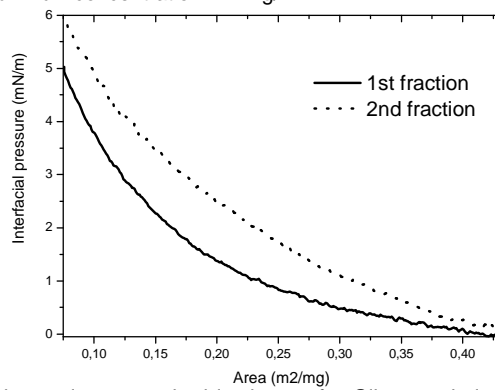


Figure 5: Adsorbed monolayers method isotherms for Glitne asphaltenes at the cyclohexane/toluene-water interface. Bulk concentration = 1 mg/ml.

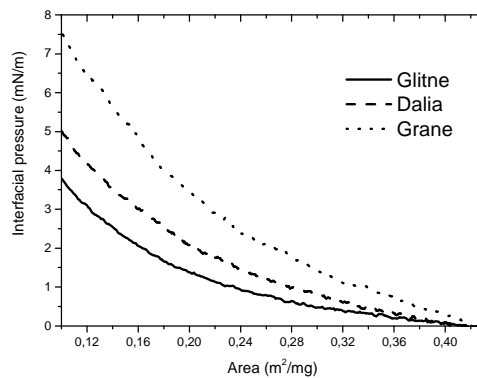


Figure 6: Comparison between Dalia, Glitne and Grane for the first and the second fraction using adsorbed monolayers method. Bulk concentration = 1 mg/ml.

Figure 5 shows the two fractions from Glitne at the cyclohexane/toluene-water interface using *Adsorbed monolayers method*. The behaviour is similar to that obtained using the previous method, with more expanded isotherms for the second fraction. In this case, the molecules need to reach the interface from the top of the organic phase, indicating that a more noticeable surface activity is present in the second fraction. Figure 6 compares the first fraction of Dalia, Glitne and Grane using adsorbed monolayers. Again, the results are equivalent to that obtained using spread monolayers, this is, Grane exhibits the most amphiphilic fraction and Glitne the less amphiphilic.

Finally, Figure 7 depicts the comparison between both methods, adsorbed and spread monolayers, showing a marked difference in terms of the reached interfacial pressure. For instance, at a surface area of  $0,10 \text{ m}^2/\text{mg}$  spread monolayers reach values around  $11 \text{ mN/m}$  while adsorbed monolayers produce values between  $5$  and  $7 \text{ mN/m}$ . This result confirms that not all the asphaltenes reach the interface when they are spread onto the organic subphase.

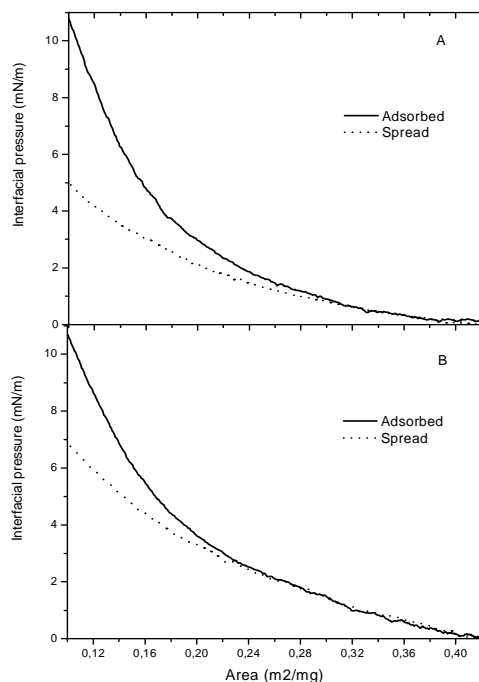


Figure 7: Cyclohexane/toluene-water interface isotherms for Dalia first fraction (A) and second fraction (B) at  $1 \text{ mg/ml}$  using two different methods: Adsorbed monolayers (Solid lines) and spread monolayers (Dotted lines).

### 4.3.3. Hysteresis cycles

The isotherms presented in Figure 8 show the compression-decompression cycles for Glitne asphaltenes. The experiments were carried out at a constant rate of 10 mm/min for the compression and a minimum rate of 1 mm/min for the decompression. The film was compressed to a target pressure of 12 mN/m and subsequently decompressed until a negligible surface pressure was obtained. To ensure complete relaxation, a minimum waiting time of 15 min. was used before the next cycle was started. In general, we can observe a large hysteresis between the first compression and the consecutive decompression, with an irreversible aggregation process as possible explanation.<sup>21</sup> Nevertheless, the successive cycles show a reduced hysteresis, which is indicative of permanent changes in the asphaltene films.

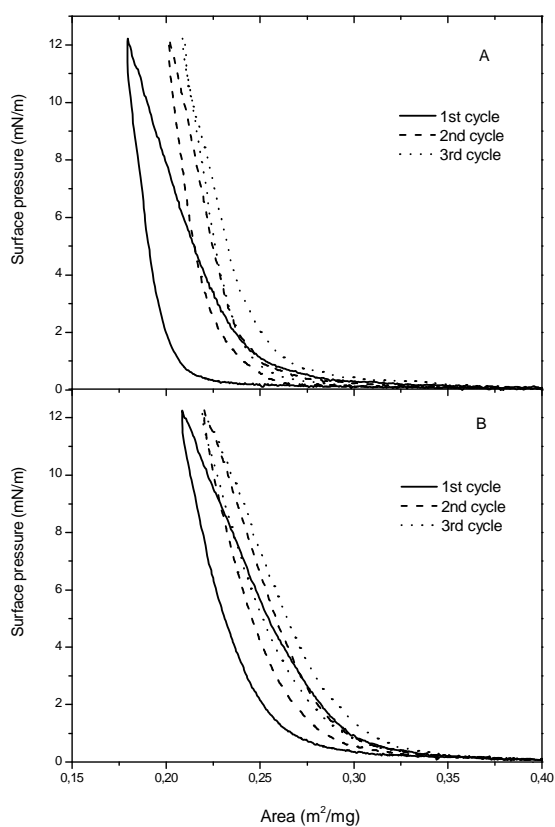


Figure 8: Hysteresis cycles for Glitne first fraction (A) and Glitne second fraction (B) at the air-water interface using 12 mN/m as target pressure.

A closer inspection of Figure 8 reveals two main features. First of all, a progressive increment in the area values for the successive cycles accompanied by a reduction in the corresponding hysteresis is observed for the two fractions. These experiments were repeated at least five times for each fraction with identical results in both cases. Similar trends were observed in the other two asphaltenes. This particular behaviour at the air-water interface has been also found and studied in detail in whole asphaltenes extracted from Arabian light crude oil<sup>21,22</sup> and calixarene derivatives.<sup>50</sup> In both cases, it has been attributed to conformational changes in the molecules during the first compression, leading to a higher interaction with the water molecules that would account for the steeper and more expanded isotherms observed in the second and successive cycles.

On the other hand, the less contracted isotherm of the second fraction leads to smaller differences between the first and successive cycles (figure 8B) as compared to the first fraction. Since these differences have been explained in terms of a rearrangement at the molecular level towards more water-interacting structures, the higher surface activity of the second fraction clearly explain the greater resemblance in the consecutive cycles.

### 4.3.4. Stability curves

The stability curves for Glitne first (I) and second (II) fractions of are shown in Figure 9. The curves are plotted in the form of relative area lost after an initial compression to 15 mN/m and the subsequent time relaxation at this pressure. A clear difference is observed in this case. The first fraction experiences a significant area lost at the beginning of the experiment followed by a slower relaxation until the end of the measurement. This relaxation, is in any case, greater than that of the first fraction whose relative area slowly decreases during the whole experiment. Comparing the two fractions in the three asphaltenes, the first fraction lost an area ranging from 11% to 42% of the initial area value, after almost four hours of experiment. For the second fraction, the range was from 9,5% to 22%. This difference can be explained in terms of more instable films at the interface for the first fraction, caused by a less amphiphilic character and surface activity.

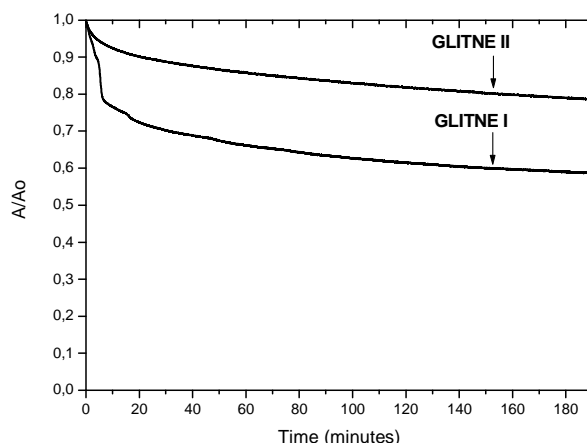


Figure 9:  $A/A_0$  vs. Time curve for Glitne asphaltenes at 15 mN/m. Bulk concentration 1 mg/ml.

#### 4.3.5. BAM images

In situ visualization of the asphaltene fractions films at the air-water interface was obtained by Brewster Angle Microscopy (BAM). Figures 10 and 11 show the images obtained for the two asphaltene fractions of Dalia crude oil. In figure 10, the observation of the BAM images of Dalia first fraction at low surface pressures (images 10 a-b) reveals the formation of aggregates separated by empty spaces. This early self-aggregation at the air-water interface clearly demonstrates the lower surface activity of this fraction. When the surface pressure is increased (image 10 c), the spaces occupied by water disappear and the asphaltenes start to fill the entire surface, even forming some domains with higher brightness, indicating a variation in the average thickness of the film. The phenomenon is more emphasized when higher pressures are reached (image 10 d), giving rise to the formation of a clear non-homogeneous film due to the high tendency to form aggregates and clusters of this fraction.

In contrast, the Dalia second fraction shows more homogeneous films with smaller aggregates as depicted in Figure 11. Images a-d were obtained at the same surface areas as compared to those in figure 10 for the first fraction. Firstly, image 11 a, recorded at 0 mN/m, does not show an early self-aggregation as in the case of the less soluble fraction (image 10 a). Under compression (images b-d), the corresponding surface pressures are obviously higher, however the film appearance remains more homogeneous even at high pressures with the absence of bright aggregates. This lower contrast in the BAM images of the more soluble

fraction is indicative of a smaller aggregation state, clearly related to its higher surface activity. Taken as a whole, the observed morphology of the films for the two fractions indicates that the second fraction is able to form more real monolayers at the air-water interface, strongly supporting the previous results from the isotherm experiments shown in this article.

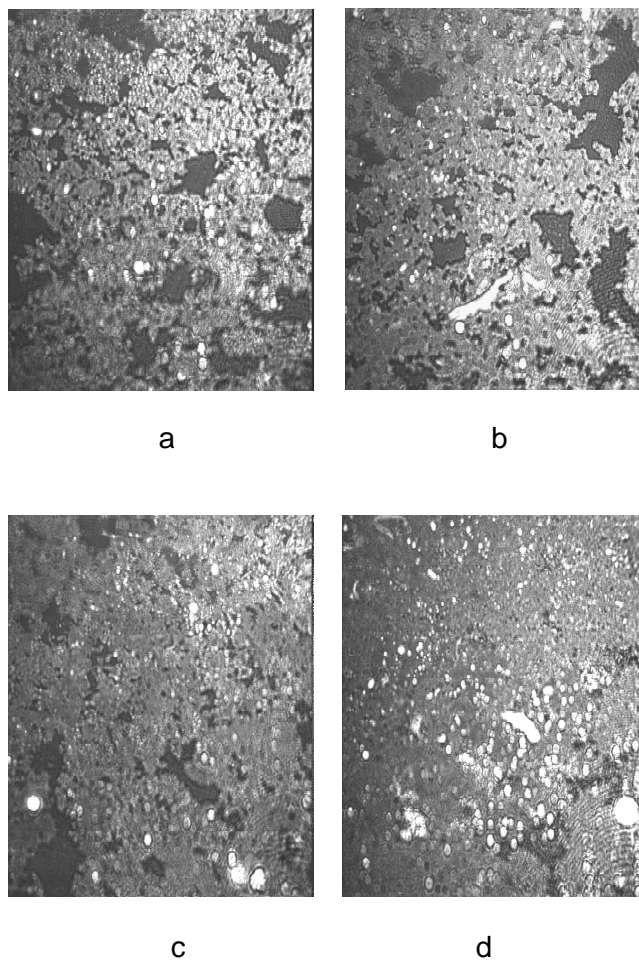


Figure 10. BAM images from Dalia first fraction at 0.1 mg/ml for four different areas and surface pressures. a)  $50 \text{ m}^2/\text{mg}$  /  $0 \text{ mN/m}$  b)  $27 \text{ m}^2/\text{mg}$  /  $1 \text{ mN/m}$  c)  $25 \text{ m}^2/\text{mg}$  /  $2.5 \text{ mN/m}$  d)  $20 \text{ m}^2/\text{mg}$  /  $20 \text{ mN/m}$ .

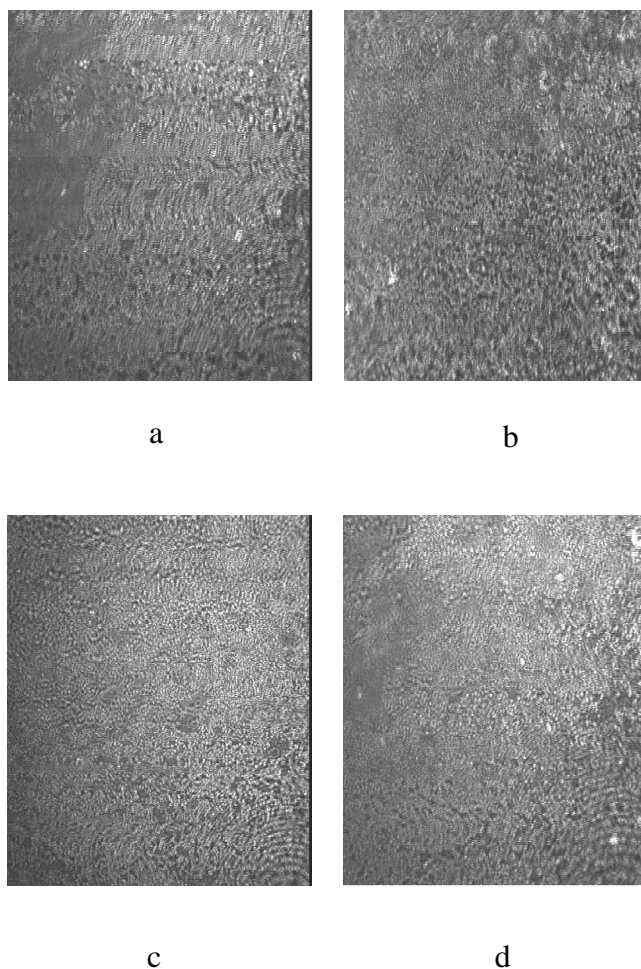


Figure 11. BAM images from Dalia second fraction at 0.1 mg/ml for four different areas and surface pressures. a)  $50 \text{ m}^2/\text{mg} / 0 \text{ mN/m}$  b)  $27 \text{ m}^2/\text{mg} / 3 \text{ mN/m}$  c)  $25 \text{ m}^2/\text{mg} / 9 \text{ mN/m}$  d)  $20 \text{ m}^2/\text{mg} / 33 \text{ mN/m}$ .

## 4.4 Conclusions

A systematic study of fractionated asphaltenes from different sources has been performed using a Langmuir trough. The fractionated asphaltenes were extracted using respectively 3:1 and 18:1 volumes of n-pentane to crude oil followed by filtration of the precipitated asphaltenes. Stability, dynamical behaviour as well as BAM images were carried out to get a better understanding of asphaltenes at the air-water and liquid-liquid interfaces.

Surface pressure isotherms at the air-water and cyclohexane/toluene-water interfaces showed that the second fraction, in all the cases studied, presented less aggregated structures and more surface activity due to a different chemical structure, with polar groups, a higher amphiphilic character, and a greater ability to reach the interface when they were spread onto the organic subphase. The compression-decompression cycles proved a less accused rearrangement when the cycles were carried out with the first fraction, showing a lower stability at the air-water interface for these first fractions with an aggregation state more developed.

In-situ visualization of the monolayers was used to understand the compression process from a more realistic point of view, demonstrating the different aggregation state between the first and the second fraction of the different asphaltenes. On one hand, the first fractions show non-homogeneous film and clusters at high surface pressures and on the other hand, the second fractions show more homogeneous films with smaller aggregates and the absence of bright aggregates.



## REFERENCES

- [1] Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum; Marcel Dekker: New York, 1999.
- [2] O.C. Mullins, E.Y. Sheu, editors. Structures and dynamics of asphaltenes, Plenum Press, New York, 1998.
- [3] P. Peng, A. Morales-Izquierdo, A. how, O.P. Strausz, Energy and fuels 11 6, 1997, 1171.
- [4] O.P. Strausz, T.W. Mojeslky, F. Faraji, E.M. Lown, P. Peng, Energy and Fuels 13, 2, 1999, 207.
- [5] J. Murgich, J.A. Abanero, O.P. Strausz, Energy and fuels 13, 2, 1999, 278.
- [6] R.F. Lee, Spill. Sci. Technol. B. 5, 2, 1999, 117.
- [7] R.F. Lee, Spill. Sci. Technol. B. 5, 2, 1999, 117.
- [8] R.M. Leblanc, F.C. Thyron, Fuel 68, 2, 1989, 260.
- [9] R.A. Mohammed, A.I. Bailey, P.F. Luckham, S.E. Taylor, Colloids Surf. A. 80, 2-3, 1993, 237.
- [10] M.H. Ese, X. Yang, J. Sjöblom, Colloid Polym. Sci., 276, 1998, 800.
- [11] L.Y. Zhang, S. Lawrence, Z. Xu, J.H. Masliyah, J. Colloid Interface Sci. 264, 2003,128.
- [12] L.Y. Zhang, R. Lopetinsky, Z. Xu, J.H. Masliyah, Energy Fuels, 19, 2005, 1330.
- [13] M.E. Diaz, F.J. Montes, M.A. Galán, Energy and Fuels 21, 2007, 3455-3461.
- [14] R.D. Cadena, A. Consultchi, J.Ruiz-Garcia, Energy and fuels 21, 2007, 2129-2137.
- [15] V.C.C. Vieira, D. Severino, O.N. Oliveira Jr., F.J. Pavinatto, M.E.D. Zaniquelli, A.P. Ramos, M.S. Baptista. Langmuir 25(21), 2010. 12585-12590.
- [16] J.Orbulescu, O.C. Mullins, R.M. Leblanc, Langmuir 26(19) 2010, 15257-15264.
- [17] O. C. Mullins. Energy and fuels 2010, 24, 2179-2207.
- [18] L.Alvarez, M.E. Diaz, F.J. Montes, M.A.Galán, Energy and Fuels, 24, 2010, 1771-1780.
- [19] J. Reisberg, T.M Doscher, Prod. Mon., 21, 1, 1956, 43.
- [20] J.E. Strasser, J. Pet. Technol., 20, 1968, 303.
- [21] M.D. Lobato, J.M. Pedrosa, A.R Hortal, B. Martínez-Haya, R. Lebrón-Aguilar, S. Lago Colloid Surf A: 298, 1–2, 2007, 72.

- [22] M.D. Lobato, J.M. Pedrosa, D. Möbius, S. Lago. *Langmuir* 25, 2009, 1377.
- [23] L. Alvarez, M.E. Díaz, F.J. Montes, M.A. Galán. *Fuel* 89, 2010, 691.
- [24] Y. Fan, S. Simon, J. Sjöblom. *Langmuir* 26, 3, 2010, 10497.
- [25] H.W. Yarranton, H. Hussein, J.H. Masliyah, *J. Colloid Interface Sci.* 228, 2000, 52.
- [26] K. Khristov, S.D. Taylor, J. Czarnecki, J.H. Masliyah, *Colloid Surf. A* 174,1-2, 2000,183.
- [27] M.A. Aquino-Olivos, S.I. Andersen, C. Lira-Galeana, *Petroleum Science and Technology* 21, 2003, 1017.
- [28] V. Nalwaya, V. Tantayakom., P. Piumsomboon, S. Fogler. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 1999, 964.
- [29] P. Wattana, H.S. Fogler, A. Yen, M.D. García, L. Carbognani, *Energy and Fuels*, 19, 2005, 101.
- [30] (a) M. Fossen, H. Kallevik, K. D. Knudsen, J. Krane, J. Sjöblom. *Energy and Fuels*, 2007, 21, 1030-1037. (b) M. Fossen, H. Kallevik, K. D. Knudsen, J. Krane, J. Sjöblom. *Energy and Fuels*, 2011, 25, 3552-3567
- [31] D. Hönig, A. Overbeck, A.; D. Möbius, D. *Adv. Mater.* 1992, 4, 419.
- [32] O.P Strausz, P. Peng, J. Murgich. *Energy and Fuels* 18, 2002, 809.
- [33] J. Ancheyta, G. Centeno, F. Trejo, G. Marroquin, J.A. García, E. Tenorio, A. Torres. *Energy and Fuels*, 16, 2002, 1121.
- [34] S. Sato, T. Takanohashi. *Energy and Fuels* 19, 2005,1991.
- [35] D. Vazquez, G.A. Mansoori, *Journal of petroleum science and engineering* 26, 49, 2000.
- [36] J.G. Speight, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Preprints* 26, 1981, 825.
- [37] E. Y. Sheu, M.M. de Tar, D.A. Store, S.J. De Canio, *Fuel* 71, 1992, 299.
- [38] S.I. Anderson, J.G. Speight, *Fuel* 72, 1993, 1343.
- [39] L. Artok, Y. Su, Y. Hirose, M. Hosokawa, S. Murata, M. Nombra, *Energy and Fuels* 13, 1999, 287.
- [40] J.T. Millar, R.B. Fisher, P. Thiyagarajan, R.E. Winans, J.E. Hunt, *Energy and Fuels*, 12, 1998, 1290.
- [41] E.Y. Sheu, *Energy and Fuels*, 16, 2002, 74.
- [42] C. Robins, P.A. Limbach, *Rapid. Commun. Mass. Spectrum.* 17, 2003, 2839.
- [43] R. Tanaka, S. Sato, T. Takanohashi, J.E. Hunt, R.E. Winans. *Energy and Fuels* 18, 2004, 1405.

- [44] S. Acevedo, L.B. Gutierrez, G. Negrín, J.C. Pereira, B. Mendez, F. Delolme, G. Dessalces, D. Broseta, *Energy and Fuels* 19 (2005) 1548.
- [45] A.R. Hortal, B. Martinez-Haya, M. D. Lobato, J.M. Pedrosa, S. Lago. *Journal of mass spectrometry*, 41, 7, 2006, 960.
- [46] B. Martínez-Haya, A.R. Hortal, P. Hurtado, M.D. Lobato, J.M. Pedrosa. *J. Mass Spectrom.* 42, 2007, 701.
- [47] M.T. Martin, I. Prieto, E. Muñoz. L. Camacho, J.L. Ávila. *J. Colloid and Interface Sci.* 17, 1995, 83.
- [48] N. Aske, H. Kallevik, E.E. Johnsen, J. Sjöblom, *Energy and fuels*, 16, 2002, 1287.
- [49] L.Y. Zhang, Z. Xu, J.H. Masliyah. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (5), 2005, 1160.
- [50] G. de Miguel, J.M. Pedrosa, M.T. Martín-Romero, E. Muñoz, T.H. Richardson, L. Camacho. *J. Phys. Chem. B.* 109, 2005, 3998.

**CAPITULO 5.** Asphaltene films  
deposited on solid surfaces from the air-  
water interface

## ABSTRACT

Arabian light asphaltene films have been prepared at the air-water interface and transferred to solid substrates. Two different spreading concentrations in toluene, namely  $4 \text{ mg ml}^{-1}$  and  $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$ , have been used. These concentrations are known to be above and below the nanoaggregate-to-cluster aggregation threshold described by the modified Yen model, respectively. The films obtained from these two spreading concentrations have been imaged by Brewster angle microscopy at the air-water interface conforming two well different morphologies derived from the two aggregation states already present in the spreading solutions. While small aggregates are observed for the low spreading concentration, big domains are formed for high ones. Further confirmation of the observed behavior has been obtained by depositing the films on solid substrates and characterized by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) as well as by laser desorption mass spectrometry (LD-MS). Both microscopies show round-like domains for low spreading concentrations that are due to short-range cohesion forces present in nanoaggregates. Conversely, long rod-like structures are formed for high spreading concentrations which are indicative of long order interactions in clusters. Finally, LD-MS experiments reveal a broad band in the mass spectrum centered at 1500-200 amu and extending to >4000 amu for high spreading concentrations and a much narrower peak at about 500 amu for low concentrations. This behavior has been clearly related to the aggregation behavior predicted by the modified Yen model.

## 5.1 Introduction

Asphaltenes constitute the heaviest and most polar fraction of crude oil and are defined by their solubility in toluene and insolubility in n-heptane.<sup>1</sup> Understanding the physicochemical properties of this complex component of petroleum is of great interest due to their strong impact in all aspects of hydrocarbon resource use. Among these properties, the determination of molecular weight and molecular architecture have been crucial for the establishment of structure-function relationships of crude oils and asphaltenes. In particular, the hierarchical description of the Yen model<sup>2</sup> for the association of asphaltenes has been now updated in the light of the recent findings in asphaltene science.<sup>1</sup>

According to the Yen model, asphaltene molecules, consisting of fused aromatic ring systems bearing alkyl side groups, aggregate in small stacks of limited size that further associate forming clusters for sufficiently high concentrations. This description can be now confirmed and completed considering that asphaltenes have been recently known to be monomeric species (2-20 rings per molecule) with one or two binding sites per molecule<sup>3</sup>, and exhibiting molecular weights in the range 500-1000 amu.<sup>4,5</sup> At low concentrations in toluene (around 150 mg/liter), the molecules start to form nanoaggregates of 5 to 10 molecules that do not grow in size and whose formation is completed in a short concentration range.<sup>3</sup> Higher concentrations in the gram per liter range lead to the formation of clusters of different sizes and nature.<sup>6</sup>

Asphaltenes are also surface active species and their film forming properties at interfaces have been extensively studied due to their undesirable ability to stabilize water-in-oil emulsions.<sup>7</sup> In particular, we have recently proven that the different behaviour of asphaltene Langmuir films obtained from different spreading concentrations, can be successfully explained by the above mentioned two-step association process.<sup>8</sup>

In this contribution, we have used Brewster Angle Microscopy (BAM), Atomic Force Microscopy (AFM), Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight Mass Spectrometry (LDI-TOFMS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) to further

confirm the different surface morphology of asphaltene films obtained from different spreading concentrations. It will be shown that the associated structures already present in the bulk solution largely determine the subsequent interfacial asphaltene structure. Moreover, the recently known specificity and dynamics of such asphaltene structures (nanoaggregates and clusters) can account for the observed behaviour extending its validity to specific situations like interfaces.

## 5.2. Materials and Methods

Arabian light crude oil was supplied by CEPESA. All reagents were obtained from PANREAC. Ultrapure water (resistivity > 18.2 M $\Omega$  cm) was produced by a Millipore system.

The extraction of asphaltenes has been described elsewhere.<sup>9</sup>

The interfacial experiments were carried out using a NIMA 302LL Langmuir trough. The trough is made of Teflon, has an area of 300 cm<sup>2</sup> and is equipped with two movable barriers. The temperature was kept at 294  $\pm$  0.5 K. The asphaltenes were spread on the water surface from fresh toluene solutions. The barrier speed was set to 10 mm min<sup>-1</sup>. The film was compressed to the target pressure and transferred to solid substrates by slow vertical withdrawal (2 mm/min). The amount of spread material was kept identical in both cases by adding the appropriate volume for each concentration (400  $\mu$ l and 10  $\mu$ l, respectively). The deposition from the 0.1 mg ml<sup>-1</sup> asphaltene solution led to a homogeneous film of low density (0.36  $\mu$ g cm<sup>-2</sup>). On the other hand, the deposition from the 4 mg ml<sup>-1</sup> solution yielded an irregular film of alternating domains depleted of asphaltenes with domains of high local asphaltene density. The microscopic inspection of these films revealed that such island-like structure was associated to the 'flocculation' of asphaltene aggregates with sizes of several tens of microns. Further details on this experimental procedure can be found elsewhere.<sup>8,9</sup>

BAM images were obtained using a Nanofilm BAM2plus LE (lateral resolution: 2  $\mu$ m).<sup>9</sup> The dried films on mica were imaged by tapping mode AFM in air using a Digital Instrument Multimode IIIa equipped with an E-scanner. LDI-MS

experiments were performed in a customized time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) capable of operating in linear and reflectron modes. The sample plate is mounted on the repeller plate of the ion source and receives the desorbing laser beam at 45° incidence. The positive analyte ions are accelerated toward the TOF tube with typical voltages of 4.2 and 3.5 kV in the repeller and extractor plates of the ion source, respectively. Such voltages were applied either in continuous (cw) mode or in pulses of 7 ms duration delayed by 1  $\mu$ s with respect to the laser pulse. Finally, a HR-SEM Hitachi S5200 operating at 5 kV was used to obtain secondary electron images of asphaltene films on Si substrates.

## **5.3. Results and discussion**

### **5.3.1. Surface pressure –Area isotherms of asphaltenes at the air-water interface**

A typical  $\pi$ -A isotherm for asphaltenes on pure water is shown in Figure 1. The shape of the isotherm features a continuous rise of the surface pressure without any evidence for the occurrence of phase transitions. This qualitative behaviour has been interpreted in terms of a molecular distribution within more than one coexisting condensed phase at the interface. Furthermore, the smooth collapse observed above 50  $\text{mN m}^{-1}$ , is likely to be associated to a three-dimensional collapse of the film from a liquid state.<sup>10</sup>

The extrapolated limiting area derived from the isotherm of Figure 1 is  $\sim 0.27 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ . In order to infer the internal structure and arrangement of the asphaltene molecules in the two-dimensional film that yield this macroscopic value, a correct estimation of the molecular area at the air-water interface (that is, of the molecular weight and dimensions) becomes necessary. Assuming an average molecular weight of 900  $\text{amu}^4$ , the average limiting area measured in our isotherm can be calculated as 0.4  $\text{nm}^2$  per molecule. Several studies using different techniques<sup>11</sup> estimate the average size of the asphaltene fused aromatic ring system to be around 1-1.5  $\text{nm}^2$ . In this situation the asphaltenes (the fused aromatic ring system) must be tilted with respect to the interface and/or associated in three-dimensional structures thicker than one monolayer to account for the limiting area value of 0.4  $\text{nm}^2$ .



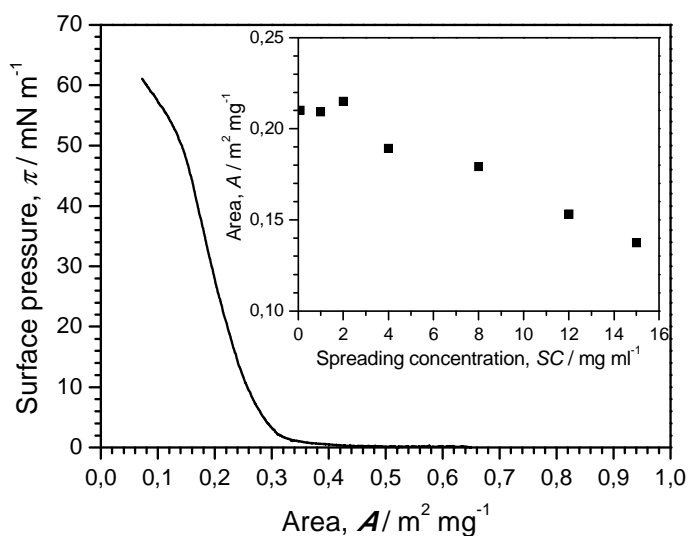


Figure 1. Surface pressure-Area isotherm of asphaltenes spread on pure water from toluene solution (spreading concentration = 2 mg ml<sup>-1</sup>; spreading volume = 20 μl). Inset: specific surface area (m<sup>2</sup> mg<sup>-1</sup>) at 20 mN m<sup>-1</sup> for different asphaltene spreading concentrations (mg ml<sup>-1</sup>).

In order to study the influence of the spreading concentration on the asphaltene behavior at the air-water interface, different isotherms were obtained from solutions ranging from 0.1 to 15 mg ml<sup>-1</sup>. For concentrations smaller than 2 mg ml<sup>-1</sup> no differences were found in the isotherms with respect to that of Figure 1. Conversely, for more concentrated spreading solutions the take-off of the isotherm is shifted to lower specific surface areas giving rise to steeper isotherms as the spreading concentration is increased. Inset in Figure 1 plots the specific surface area at a fixed pressure value of 20 mN m<sup>-1</sup> versus the spreading concentration used to form the respective films. As can be observed, for solution concentrations above 2 mg ml<sup>-1</sup> a systematic decrease with spreading concentration in the corresponding specific surface area is found.

The aggregation processes of asphaltenes in solution have been widely studied and offer valuable information that can explain the observed behavior. According to these studies, asphaltene molecules aggregate at low concentrations in toluene (0.05-0.2 mg ml<sup>-1</sup>) to form nanoaggregates of a certain size.<sup>3</sup> From this point on, the number of nanoaggregates of a certain size (5-10 molecules per nanoaggregate) increases as the concentration is increased. The nanoaggregates

formation is assumed to be completed in a very short concentration range. The situation changes at concentrations in the gram per liter range ( $3\text{-}4\text{ mg ml}^{-1}$ ), where the nanoaggregates start to form clusters.<sup>6</sup>

This two-step association process clearly explains the break shown in Figure 1 (inset). In the  $0.1\text{-}2\text{ mg ml}^{-1}$  concentration range, nanoaggregates of similar size are spread on the surface, while above  $\sim 2\text{ mg ml}^{-1}$ , the asphaltenes are spread in form of clusters that progressively grow in number or size. It is clear that the clusters are bulkier structures that contribute to reduce the area per molecule at the interface, giving rise to contracted isotherms.

### 5.3.2. BAM images at the air-water interface

Direct observation of the morphology of the asphaltene films at the air-water interface was obtained by Brewster angle microscopy (BAM). Images of asphaltene films obtained from two different spreading concentrations (SC),  $4\text{ mg ml}^{-1}$  (left) and  $0.1\text{ mg ml}^{-1}$  (right) respectively, at the beginning of the compression process are shown in Figure 2. As can be seen, the use of different spreading concentrations induces a strong difference in the film morphology. Picture 2a (SC= $4\text{ mg ml}^{-1}$ ) shows that big domains with much higher reflectivity than surroundings are formed already before compression. This is typical of three-dimensional structures with increased thickness as compared to a pure monolayer. These domains can be attributed to an early self-association of the asphaltene clusters at the interface. The dark regions of the image are then attributed to uncovered parts of the water surface. During compression of this film, the domains are driven together until they come into contact giving rise to the take off of the surface pressure (images not shown). The film is very rigid and the clusters are so densely packed that their contact causes premature collapses with the breakage of these structures in a film that does not necessarily cover the entire water surface. These observations can not be directly inferred from the isotherm and reveal that we are not dealing with a true monolayer.

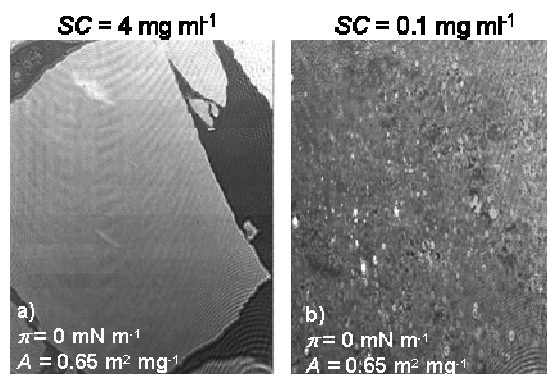


Figure 2. Brewster angle microscope (BAM) images of asphaltene films on water obtained from two different spreading concentrations SC, 4 mg ml<sup>-1</sup> (left) and 0.1 mg ml<sup>-1</sup> (right), at the beginning of the compression process. Image size: 430 μm width.

Conversely, the use of a lower spreading concentration results in a more homogenous film (image 2b, SC=0.1 mg ml<sup>-1</sup>), where the asphaltene molecules are assumed to be associated in nanoaggregates already present in the original spreading solution. Although the film such obtained is more elastic and flexible, some small domains are still visible at this early stage, revealing the intrinsic tendency of asphaltenes towards aggregation. Upon compression, no significant changes are observed until the increase of the surface pressure where the film reflectivity grows and the darker area vanishes covering the entire water surface in a film in its liquid condensed state (images not shown).

The image 2b shows, however, clear differences with well known classical amphiphilic molecules (e.g. fatty acids), where no domains are observed at large surface areas (gas phase) due to the lack of intermolecular interactions and a perfect balance between hydrophobic and hydrophilic parts at the interface. At the same time, the contrast with the image from high spreading concentrations (2a) is also quite clear. Therefore, these three situations in image morphology draw a clear parallel with the hierarchical structures expected for asphaltenes (the Yen model updated in reference 1): molecules, nanoaggregates and clusters.

### 5.3.3. Images on solid surfaces from microscopy techniques

In order to obtain further confirmation of the observed behaviour, the asphaltene films were transferred to solid substrates and imaged by different

microscopy techniques. Figure 3 shows AFM images of asphaltene films obtained from the two different spreading concentrations ( $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$  (a and b) and  $4 \text{ mg ml}^{-1}$  (c and d)) and two different surface pressure ( $5 \text{ mN/m}^{-1}$  (a and c) and  $45 \text{ mN/m}^{-1}$  (b and d)).

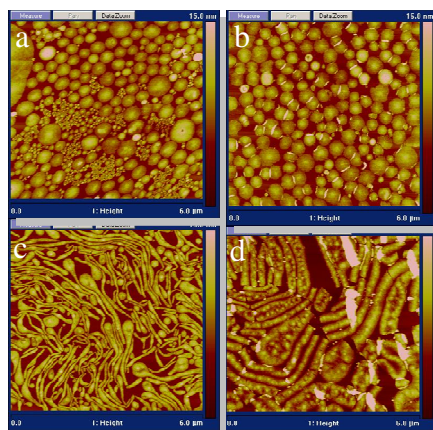


Figure 3. AFM images ( $6 \times 6 \mu\text{m}$ ) of asphaltene films deposited on mica. The films were obtained from two different spreading concentrations SC,  $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$  (a and b) and  $4 \text{ mg ml}^{-1}$  (c and d). Also different surface pressure were carried out,  $5 \text{ mN/m}^{-1}$  (a and c) and  $45 \text{ mN/m}^{-1}$  (b and d).

As can be observed, aggregated structures are present in both cases; however, the difference between the two spreading concentrations is quite clear. Bulk concentrations in the nanoaggregate range lead to solid films exhibiting disk-shaped domains (a and b images). The size of these structures is reasonably constant and their almost perfectly spherical nature reveals the uniformity and flexibility of the corresponding film at the air water-interface in its liquid state. The open areas also show the weak interaction between domains in the floating film causing a loosening during the transfer process.

On the contrary, films obtained from high spreading concentrations show clear evidence of the presence of asphaltene clusters. The image in Figure 3 (c and d images) features long rod-like structures which are indicative of long order interaction. Closer inspection reveals sharp fractures of the big domains observed in Figure 2a, probably during the transfer process, confirming the rigidity of the film composed of highly aggregated clusters.

## Capítulo 5. Asphaltene films deposited on solid surfaces from the air-water interface

Finally, Scanning Electron Microscopy (SEM) definitively demonstrated the relationship between the observed morphologies for asphaltenes at the interface and their aggregation state in bulk solution. Figure 4 depicts an example of such behaviour with films obtained from low spreading concentrations (top image) and those prepared using high spreading concentrations (bottom image).

Again, perfectly round disks are observed for the nanoaggregate region and sharp broken domains are obtained when the clustering threshold is exceeded in the spreading solution. These differences are better understood considering that nanoaggregates grow under attraction forces of aromatic ring systems (mainly van der Waals interaction of  $\pi$  electrons) until steric hindrance from side chains prevents growing (repulsion between alkane chains).<sup>3</sup> Therefore it is reasonable to assume that the internal interaction in the domains observed for low spreading concentration is much higher than that between these domains. This would explain their round shape and the loosening during the transfer process. At much higher spreading concentrations the nanoaggregates cluster, but with much weaker interaction. This is clearly responsible of the film rigidity with large but broken domains.

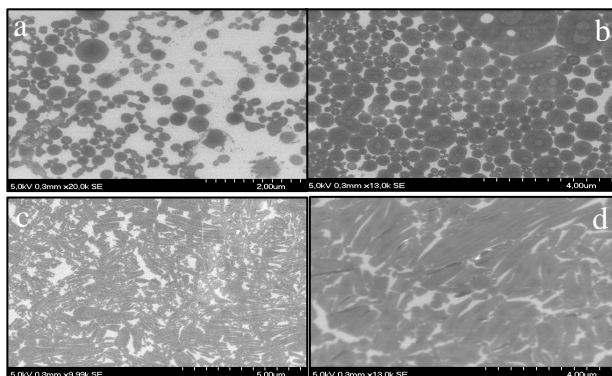


Figure 4. SEM images of asphaltene films deposited on silicon wafers at 20 mN m<sup>-1</sup>. The films were obtained from two different spreading concentrations SC, 0.1 mg ml<sup>-1</sup> (top) and 4 mg ml<sup>-1</sup> (bottom).

#### 5.3.4. Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry LDI-TOFMS

Figure 5 depicts series of LDI measurements performed on two qualitatively different films of asphaltene. On one hand, a homogeneous asphaltene film of low density ( $0.36 \mu\text{g cm}^{-2}$ ) was prepared by deposition of the asphaltenes on the interface from a diluted ( $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$ ) toluene solution. A second film of extensively ‘flocculated’ asphaltenes was formed from the deposition of a concentrated solution ( $4 \text{ mg ml}^{-1}$ ) at the interface. The microscopic structure of this latter film features an irregular alternation of domains depleted of asphaltenes and island-like domains of high local asphaltene density. For each film sample, the spectra recorded at laser power  $100 \mu\text{J/pulse}$  of 266 nm radiation are shown.

The measurements on these samples clearly indicate a differentiated behavior of the two types of asphaltene films. The LDI spectrum recorded for the irregular aggregated film shows a significant dependence on the laser energy applied for desorption/ionization. However, at low laser energy the LDI distribution peaks in the small mass range, and at high laser energy a broad distribution centered in the 1500–2000 amu range emerges and eventually dominates the spectrum. The significant yield of asphaltene aggregates detected for this film arises predominantly from the sampling of the high-density island-like domains associated with mesoscopic aggregation (clusters) of the asphaltenes. Interestingly, a qualitatively different behaviour is appreciated for the low density homogeneous film sample. In this case, the increase of laser energy affects only the absolute ion yield detected but not the shape of the MWD obtained, so that the spectra at 40, 65 and 90  $\mu\text{J/pulse}$  lead to very similar distributions peaking around 500 amu (data not shown). This is remarkable, taking into account that the LDI measurements on the thin layers were performed under cw ion extraction conditions, and support an average molecular weight of less than 1000 amu for the typical asphaltenes.

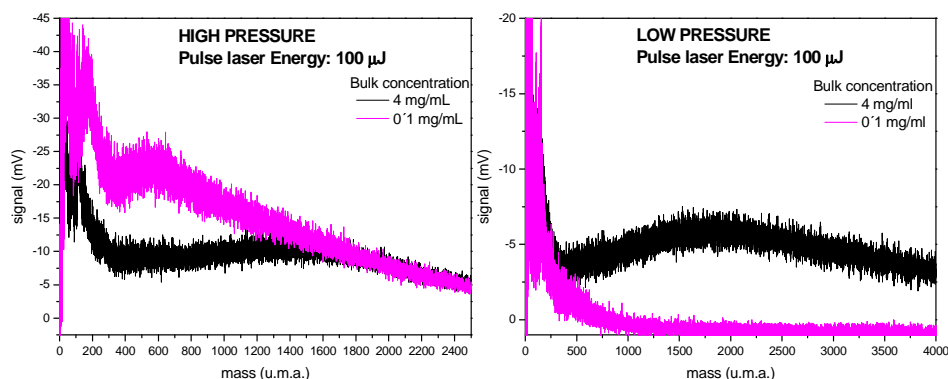


Figure 5. LDI spectra of asphaltene samples prepared from the transfer of thin layers of the asphaltene prepared at the air/water interface. Laser pulses of 266 nm

## 5.4. Conclusions

The asphaltene behaviour at the air-water interface and transferred to solid substrates is strongly influenced by their previous degree of association in bulk solution. Striking differences are observed in the asphaltene film behaviour and morphology when using concentrations above and below their clustering threshold, according to the two-step aggregation process proposed in the literature.

The use of high spreading concentrations lead to highly associated no homogeneous three-dimensional structures on water, reducing the asphaltene surface activity and exhibiting large rigid domains, usually broken with sharp shapes. Conversely, asphaltene solutions in the nanoaggregate range produce more surface active, uniform and flexible films whose microscopic morphology is characterized by small round disks. The observed behaviour is a valuable proof of the proposed association dynamics of asphaltenes in organic solution, recently termed the “Modified Yen Model”.<sup>12</sup>

## REFERENCES

- [1] O. C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, A. G. Marshall, Eds.; *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, Springer: New York, 2007.
- [2] T. F. Yen, *ACS Div. Pet. Chem. Preprint*, 35,1990, 314.
- [3] (a) G. Andreatta, N. Bostrom and O. C. Mullins, in ref 1, chapter 9. (b) E. Sheu, Y. Long and H. Hamza, in ref 1, chapter 10. (c) D. E. Freed, N. V. Lisitza, P. N. Sen, Y.-Q. Song, in ref 1, chapter 11.
- [4] A. R. Hortal, B. Martínez-Haya, M. D. Lobato, J. M. Pedrosa and S. Lago, *J. Mass Spectrom.*, 41, 2006, 960.
- [5] A. E. Pomerantz, M. R. Hammond, A. L. Morrow, O. C. Mullins and R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2008, 7216.
- [6](a) I. K. Yudin, M. A. Anisimov, in ref 1, chapter 17. (b) K. Oh, M. D. Deo, in ref 1, chapter 18.
- [7] P. M. Spiecker and P. K. Kilpatrick, *Langmuir*, 20, 2004, 4022.
- [8] M. D. Lobato, J. M. Pedrosa, D. Möbius and S. Lago, *Langmuir*, 25, 2009, 1377.
- [9] M. D. Lobato, J. M. Pedrosa, A. R. Hortal, B. Martínez-Haya, R. Lebrón-Aguilar, S. Lago, *Colloid Surf. A*, 298, 2007, 72.
- [10] R. M. Leblanc, F. C. Thyron, *Fuel*, 68, 1989, 260.
- [11] (a) H. Groenzin and O. C. Mullins, *Energy Fuels*, 14 (2000) 677. (b) G. W. Zajac, N. K. Sethi, J. T. Joseph, D. J. Thomson and P. S. Weiss, *Scanning Microsc.*, 8, 1994, 463.
- [12] O. C. Mullins, *Energy Fuels*, 24, 2010, 2179.



**CAPITULO 6.** Effect of block copolymer  
demulsifiers on Langmuir films of heavy  
and light crude oil asphaltenes

## ABSTRACT

Three different n-heptane (n-C7) asphaltenes were extracted from three crude oils, two heavy and one light, and their film-forming properties at the air–water and heptane–water interfaces were investigated using a Langmuir trough. Surface pressure–area isotherms, compression–decompression cycles, and stability curves were carried out to get a better understanding about the asphaltene behavior at these interfaces. Although the light crude oil extract shows more contracted isotherms at the air–water interface that have been associated with a faster association dynamics, its films have been found to be more stable with more reproducible compression–decompression cycles. The influence of two demulsifiers (silicone copolymers) on the asphaltene film properties has been studied by preparing different mixtures of asphaltenes and demulsifiers, and the interaction between them at the air–water and liquid–liquid interfaces has been investigated by obtaining surface pressure–area isotherms to check the excess area (deviation from the additivity rule) for different mole fractions of demulsifier at a given surface pressure.

Significant deviations from the additivity rule have been found for almost all mixed films studied, which has been attributed to the penetration and dispersion produced by demulsifiers in a real mixing with asphaltenes when they are spread at the interface. All these experiments have been completed with Brewster angle microscopy (BAM), where the in situ images at the interface show the effect of the demulsifiers on the ability of the asphaltenes to form highly aggregated surface films. Clearly, these films are already disaggregated and dispersed by a proportion of block copolymers as low as 0.1 mole fraction with total or partial disappearance of bright domains and clusters.

## 6.1 Introduction

Asphaltenes are by definition a solubility class of material that is soluble in toluene but insoluble in n-alkanes such as n-pentane or n-heptane.<sup>1</sup> A typical structure would be formed by aromatic rings, short alkyl chains associated to these rings, heteroatoms (N, O and S), associated metals, and hydrophilic moieties (–OH, –COOH and NHO– groups).<sup>2–7</sup> Because of the surface activity of these compounds, many studies about asphaltenes at the air–water or liquid–liquid interfaces have been carried out.<sup>7–20</sup> In these investigations, the main conclusion that can be drawn is the ability of the asphaltenes to self-organize at the interface, reducing the surface tension when they are spread onto it.

Asphaltenes are commonly considered to be responsible, along with resins and particles, for the stabilization of water-in oil emulsions.<sup>7–22</sup> The destabilization of this kind of emulsions is one of the most important tasks in the petroleum industries. Problems with corrosion in pipelines and reservoirs, along with extra costs of recovery and transport, make the resolution of this problem a fundamental issue for these companies. Also, the great environmental damage produced by marine oil spills as Erika<sup>23</sup> (France, 1999), Prestige<sup>24</sup> (Spain, 2002), or BP<sup>25</sup> (Gulf of Mexico, 2010) motivates the study of this subject in order to understand the emulsification process.

Traditionally, the mechanisms used to break stable emulsions are electrical dehydrators and mechanical separators combined with added demulsifying agents.<sup>26</sup> This has led to many investigations focused on the use of demulsifiers at interfaces. Daniel-David et al. studied the interfacial properties of a water-soluble silicone triblock copolymer at the air–water interface<sup>27</sup> as well as the elastic properties of the crude oil/water interface in the presence of polymeric emulsion breakers.<sup>28</sup> They found that the water-soluble copolymer formed insoluble monolayers on water either by deposition or adsorption from the subphase and confirmed its demulsifying activity on the crude oil films.

Dalmazzone and co-workers<sup>29</sup> studied the effect of silicone demulsifiers on the crude oil/water interface showing the inhibition of the emulsification process

produced when the demulsifiers were added to the oil phase. Djuve et al.<sup>26</sup> used low and high molecular weight demulsifiers to destabilize crude oil and asphaltenes based water-in-oil emulsions. They concluded that a significant lowering of interfacial tension and adsorption to the interface are necessary but not sufficient conditions for an efficient demulsifier. Kang et al.<sup>30</sup> studied several demulsifiers, concluding that the demulsification mechanism is based on the partial replacement of the emulsifiers in the oil film by demulsifiers, which leads to a decrease in the interfacial viscosity and elasticity. Recently, Le Follotec and co-workers<sup>31</sup> used Langmuir troughs, optical microscopy and atomic force microscopy to prepare mixed films of asphaltenes and triblock copolymers and to check their interfacial and demulsifying properties.

There are various investigations carried out to show the influence of demulsifiers on Langmuir films built only with asphaltenes as the emulsifying agent. Although the change of operating conditions (performance of emulsions in a natural medium, mixture of oils, etc.) and the scale up, with and changes in concentration, can be a problem in a real environment, these studies are useful in obtaining a first assessment of the demulsifier performance. Ese and coworkers<sup>32,33</sup> investigated the influence of chemical additives and resins on asphaltene Langmuir films at the air–water and oil/ water interfaces, showing how demulsifiers and resins can alter the properties of asphaltene films at both interfaces mainly because of their more extensive adsorption as compared to asphaltenes. Zhang et al.<sup>34</sup> used a resin-based demulsifier to determine how this compound can modify the properties of the asphaltenes on water, obtaining more compressible films when different amounts of demulsifier were mixed with the asphaltenes. Along with this, an apparent ideal mixing behavior at the interface led to the conclusion that asphaltenes extracted from Athabasca oil sands bitumen are completely immiscible with the demulsifier in a binary mixed monolayer. However, in situ imaging techniques have been rarely used to demonstrate the dispersion ability of the demulsifier. Recently, Fan et al.<sup>18</sup> discovered that nonionic surfactants in specific proportions can occupy the interface top and even prevent the adsorption of asphaltenes by displacing them from the interface. They used Brewster angle microscopy (BAM) to see that a high proportion of this surfactant (50 wt %) is needed for an almost complete dispersion of the asphaltene film.

In this work, we have studied the effect of adding silicone copolymer demulsifiers to Langmuir films of three asphaltenes extracted from light and heavy crude oils. The different film-forming properties of the three asphaltene extracts have been revealed by classical monolayer techniques both at the air–water and heptane–water interfaces. Subsequently, different weight proportions of the two demulsifiers have been added to the asphaltene films, and their miscibility at the interface has been investigated as a function of deviations from the additivity rule and morphological changes in the in situ BAM images. It will be shown that this imaging technique can be a powerful tool for a direct assessment of the destabilizing ability of demulsifiers, revealing the good performance of those studied here.

## **6.2 Materials and Methods**

Asphaltenes extracted from three different crude oils were used in these experiments. ACO is an Arabian light crude oil supplied by Cepsa Corporation. PRE and VM are heavy crude oils. PRE was directly recovered from a marine oil spill (Prestige, Galicia, Spain, 2002). VM was supplied by the coordinator of the specific research action on oil spills of the former Spanish Ministry of Science and Technology.

All crude oils were stored in the dark at low temperature (255 K) as received. Demulsifiers A and B (see Figure 1) are poly(ethyleneoxide)–poly(dimethylsiloxane)–poly(ethyleneoxide) block copolymers (GE silicones, Switzerland). The number of dimethylsiloxane segments is 13 in both cases, and the number of ethylene oxide segments is 24 ( $12 \times 2$ ) for copolymer A and 20 ( $10 \times 2$ ) for copolymer B. Toluene, heptane, and chloroform (HPLC grade) were obtained from Merck. Ultrapure water with a resistivity greater than  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  produced by a Millipore system was used as the aqueous subphase (surface tension  $72.4 \text{ mN/m}$  at  $294.0 \text{ K}$ ).

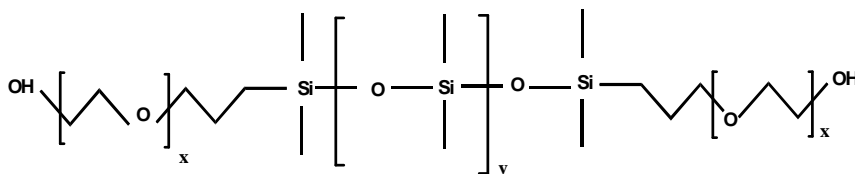


Figure 1. General formula of copolymers A ( $x=12$ ) and B ( $x=10$ ).

For the asphaltene extraction, the first step was the separation of the crude oil impurities (clays and other solids) by centrifugation of a toluene-diluted crude oil solution (volume ratio 5:1) at room temperature for 30 min at 35000g in a Beckman Coulter centrifuge (Avanti J-25). The toluene was then removed from the crude oil solution by natural evaporation. The toluene-free crude oil was mixed with n-heptane (volume ratio 1:40) to extract the asphaltenes after precipitation. The mixture was stirred for 2 h before supernatant decantation and asphaltene precipitates recovery. This process was repeated 12 times until the supernatant became colorless. The solid asphaltenes were left in a fume hood until the evaporation of the solvent was complete. The final result was a matte dark brown powder of asphaltenes.

All measurements were recorded with a KSV Langmuir minitrough system. The trough, equipped with two movable barriers, is made of Teflon and has an area of 242.25 cm<sup>2</sup> (32.3 cm × 7.5 cm). The barriers are made of hydrophilic Delrin. The temperature was kept at 294.0 ± 0.5 K, if not otherwise mentioned. All asphaltenes were spread on the water surface from fresh toluene solutions with concentrations ranging from 0.1 to 4 mg/ml. Spreading solutions of demulsifiers were prepared in chloroform at a concentration of 1 mg/ml. Both materials and their mixtures were studied at the air–water and heptane–water interfaces. The mixtures were deposited by the sequential spreading method, in which asphaltenes and demulsifiers are spread separately from their respective solutions. In this method, asphaltenes (toluene solution) are spread dropwise first on the water surface, and this is followed immediately by spreading the demulsifier dropwise from a chloroform solution. On the other hand, at the end of the manuscript, we compare this method with the classical spreading method or cospreading, where original solutions from both components are conveniently mixed before deposition. The barrier speed was set at 10 mm/min. For the surface

pressure measurements, a 10 mm wide paper plate (cut from Whatmans's Chrl chromatography paper), previously soaked with ultrapure water, was used as a Wilhelmy plate. Initially, the solvent was allowed to evaporate for at least 15 min before the measurements were started. Recently, it has been shown that aromatic spreading solvents, such as toluene, remain at the interface for times up to 60 min after spreading; therefore, longer waiting time periods are recommended when this type of solvent has to be used.<sup>35</sup> In particular, toluene and benzene have been found to be "trapped" in UG8 (a type of Kuwaiti crude oil) asphaltene films even after a waiting time period 1 h, as revealed by UV-vis spectroscopy.<sup>36,37</sup> In our case, rapid tests were performed in order to check the influence of the waiting time in the surface pressure measurements, and no significant variations were found, as expected from a non-surface-active compound like toluene.

Therefore, the main conclusions extracted from surface pressure measurements can be considered still valid. In any case, longer waiting time periods should be used in the future in order to discard any possible influence from non evaporated spreading solvent.

BAM images were used to gain additional information on the molecular organization of asphaltenes in monolayers at the air-water interface and on the influence of the addition of demulsifiers. Details of this technique have been published elsewhere.<sup>38</sup> A Nanofilm Technologie Accurion (Göttingen, Germany) BAM2plus (with a lateral resolution of 2  $\mu\text{m}$ ) has been used in this study. The image-processing procedure included a geometrical correction of the image, a filtering operation to reduce interference fringes and noise, and a scanner that allowed obtaining entirely focused images. Furthermore, the brightness of each image was scaled to improve contrast. The size of the images is 430  $\mu\text{m}$  in width.

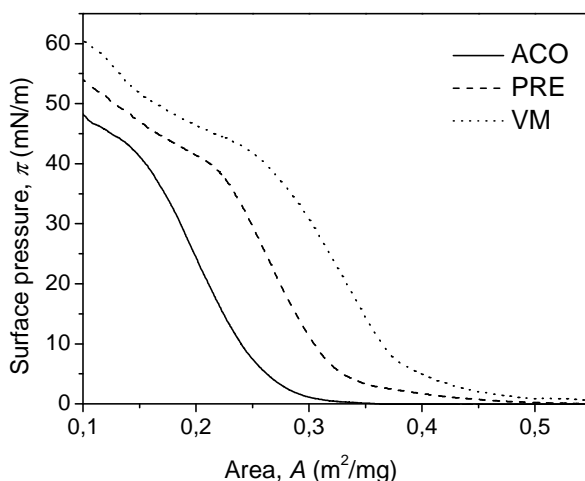
## **6.3 Results and discussion**

### **6.3.1 Asphaltenes at the air-water interface**

#### **6.3.1.1 Surface pressure-Area isotherms**

Figure 2 shows the isotherms for the three asphaltenes at the air-water interface. Because of the wide range of asphaltene molecular weight values

obtained with different techniques,<sup>39–54</sup> the measured surface area has been plotted by using the weight of spread material as a reference (in  $\text{m}^2/\text{mg}$ ). Therefore, the interpretation of the obtained data for the asphaltene isotherms will refer to relative variations of this value, providing more reliable information about the behavior of asphaltenes at the different interfaces.



**Figure 2.**  $\pi$ -A isotherms of asphaltenes ACO (Arabian light crude oil), PRE (Prestige spill) and VM (Heavy crude oil) spread on pure water from a 1 mg/ml toluene solution.

Before analyzing the limiting area for our samples, it is worth mentioning that using a non aromatic solvent like chloroform as spreading solvent, instead of toluene or benzene, can lead to significantly more expanded isotherms as recently found by Orbulescu et al.<sup>36,37</sup> They attributed the observed differences to a different aggregation number for the asphaltenes in chloroform as compared to toluene. Therefore, special attention should be paid to the spreading solvent when comparing surface pressure–area isotherms of asphaltenes. In our case, the limiting area values exhibited by the three samples ( $0.27 \text{ m}^2/\text{mg}$  for ACO,  $0.33 \text{ m}^2/\text{mg}$  for PRE, and  $0.39 \text{ m}^2/\text{mg}$  for VM) fall within the range found for other asphaltenes spread from toluene solutions, including those obtained with longer waiting time periods [see ref 54 and references therein].

In particular, asphaltenes extracted from PRE and VM exhibit more expanded isotherms than those of light crude oil, asphaltene (ACO). This can be



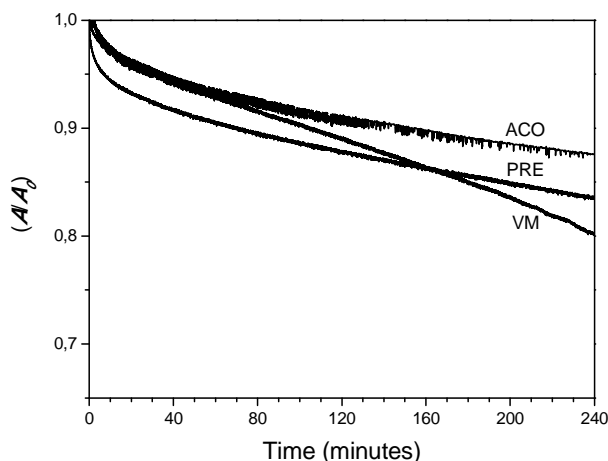
explained in terms of a different tendency toward aggregation, with ACO asphaltene molecules exhibiting more  $\pi$ - $\pi$  interactions and, therefore, reduced areas at a given pressure. Also, trapped toluene molecules may play a role in the  $\pi$ - $\pi$  interactions, as previously reported in a previous publication.<sup>36</sup> In any case, one aspect that supports this different tendency toward aggregation is the strong dependence of the surface area on the spreading concentration observed for isotherms of ACO asphaltenes<sup>15, 16</sup> in the studied concentration range. This behavior has been associated in previous studies<sup>15,16</sup> to the nanoaggregate to cluster transition and indicates that asphaltenes from heavy crude oil (PRE and VM) do not exhibit such transitions for concentrations as low as those for ACO, or at least, its association dynamics are much slower with a nearly negligible influence on the corresponding isotherm. Therefore, these samples would not aggregate to the same extent at the interface before and during the compression process.

Also, the idea of a well different molecular composition of the three extracts accounting for the different surface areas should be discarded on the basis of the following considerations. Although asphaltenes are polydisperse materials extracted from oils with different origins and properties, and therefore their composition is inexorably variable, no correlation between the asphaltene origin/composition and their limiting area at the air-water interface has been found in the literature [see ref 54 and references therein]. In particular, from those studied here, ACO asphaltenes are the best known,<sup>15,16</sup> and their surface area and isotherm profile at the interface is very close to other asphaltenes extracted from oils with very different origins and natures.<sup>10,11,18</sup> In order to draw a more reliable conclusion from the data presented in Figure 2, we have performed stability curves along with compression-decompression cycles, as will be presented below.

Regarding the shape of the isotherms, the observed results were found in good agreement with those of the literature.<sup>8-11,14-20</sup> No phase transitions were observed under compression, in contrast with isotherms of classic amphiphiles, where the well-balanced hydrophilic and hydrophobic natures lead to clear phase transitions on water.

6.3.1.2 Stability curves

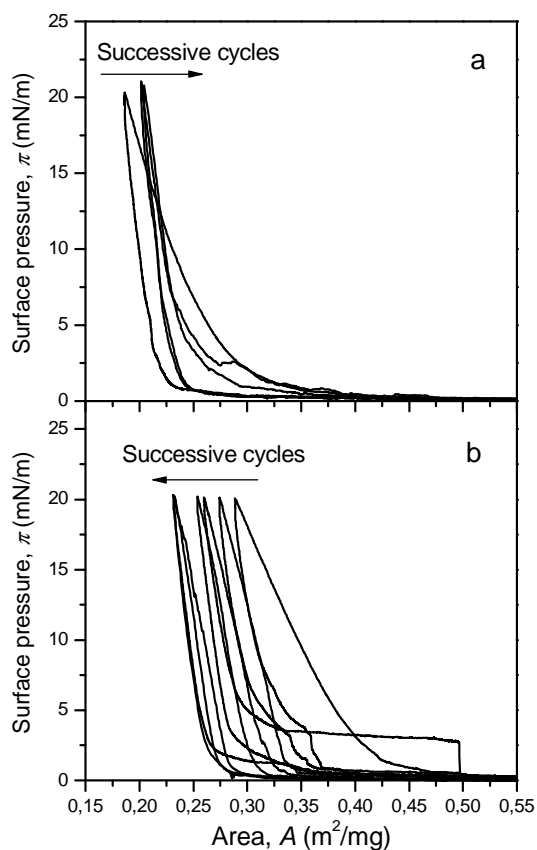
In these experiments, the monolayers were compressed to a target pressure and the time evolution of the corresponding surface area  $A$  (in  $\text{m}^2/\text{mg}$ ) was measured keeping the reached pressure. Relative surface areas  $A/A_0$ , where  $A_0$  is the initial area once the target pressure is reached, were calculated for a better comparison. Figure 3 shows the values of relative surface area  $A/A_0$  vs time for the three asphaltenes on water compressed to a target pressure of  $20 \text{ mN/m}$ . As can be seen, asphaltenes with more expanded isotherms (PRE and VM) relax more than those from ACO. In this latter case, the surface area at  $20 \text{ mN/m}$  loses  $\sim 14\%$  of its original value, whereas in the case of asphaltenes from heavy crude oils, the percentages are higher ( $19\%$  for PRE and  $23\%$  for VM). This result confirms that the surface area values of the three samples tend to become more similar, in agreement with the similarities mentioned above. During the stability experiment at high pressures, a progressive aggregation process takes place, resulting in less-elastic films with the formation of stacked structures.<sup>16</sup> In this way, the lower stability of the heavy oil extracts can be related to a faster association dynamics to reach a similar degree of aggregation once the film has been compressed.



**Figure 3.** Monolayer stability of ACO, PRE and VM asphaltenes at  $20 \text{ mN/m}$ . Bulk concentration =  $1 \text{ mg/ml}$ .

6.3.1.3 Hysteresis cycles

Successive cycles of compression and expansion showed a different behavior for ACO and PRE asphaltenes as shown in Figure 4. The experiments were carried out at a constant rate of 10 mm/min for the compression and a minimum rate of 1 mm/min for the decompression. The film was compressed to a target pressure of 20 mN/m and subsequently decompressed until a negligible surface pressure was obtained. This target pressure was chosen in order to avoid the formation of condensed structures that would not relax back to their original state when the film is decompressed.<sup>16</sup> To ensure complete relaxation, a minimum waiting time period of 15 min was used before the next cycle was started.



**Figure 4.** Hysteresis isotherms of ACO (a) and PRE (b) asphaltenes films on pure water at 21°C . Target pressure was fixed at 20 mN/m. Bulk concentration = 1 mg/ml.

Although ACO experiences a crossing between isotherms (Figure 4a) that has been attributed to a structural reorganization in previous studies,<sup>15,16</sup> PRE shows a successive contraction (Figure 4b) until a similar limiting area ( $\sim 0.26 \text{ m}^2/\text{mg}$ ) to that observed for ACO is reached. Also, the second and successive cycles for ACO asphaltenes show reduced hysteresis and are almost coincident, in contrast to PRE asphaltenes, where this stable status is only reached after five compression–decompression cycles. These results confirm that more time and compression is needed for the heavy oil asphaltenes (PRE and VM exhibit very similar hysteresis cycles) to reach the same surface area (and probably a similar aggregation state) as compared to light oil extract, thus explaining the behavior observed in Figure 2.

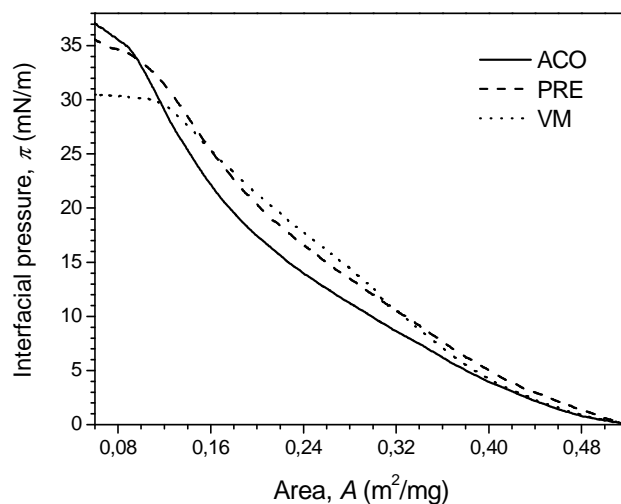
### **6.3.2 Asphaltenes at the liquid-liquid interface**

#### **6.3.2.1 Interfacial pressure-Area isotherms**

Asphaltenes were also studied at the heptane–water interface. Zhang et al.<sup>55</sup> studied asphaltenes at the same interface using spread and adsorbed monolayers. They did not observe sharp transition points, but distinctive gas, liquid, and solid phases were found.

The presence of heptane molecules in the asphaltene film provides a more favorable environment for the hydrocarbon chains and reduces the interactions between the asphaltene molecules/precipitates. Therefore, the three samples show similar isotherms with enhanced compressibility as compared to those at the air–water interface. An important aspect to emphasize is the absence of the bulk concentration influence on the surface area of the three asphaltenes, in contrast to the ACO asphaltenes whose isotherms strongly depend on the bulk concentration as explained above.<sup>16</sup> This is probably due to the characteristics of the organic phase avoiding the massive formation of aggregates at the liquid–liquid interface.

Moreover, they concluded that asphaltene films were formed by asphaltene molecules and precipitates. In our case (Figure 5), the shape of the isotherms is very close to that of Zhang et al., with asphaltenes showing less activity at this interface mainly caused by the presence of hydrocarbon (heptane) molecules in the asphaltene monolayers.

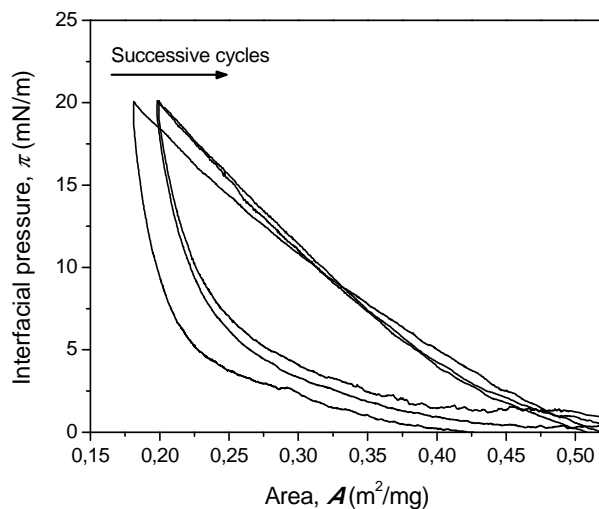


**Figure 5.** Interfacial Isotherms of ACO, PRE, VM asphaltenes at 21°C using heptane as organic subphase. Bulk concentration = 1 mg/ml.

Comparing the three isotherms, we can observe that even at this interface, the film of ACO asphaltenes is more compressible than PRE and VM at low pressures and show less compressibility at high pressures, revealing a higher surface activity. The same behavior was observed in a whole set of five test experiments.

### 6.3.2.2 Hysteresis cycles

Hysteresis cycles were performed at the heptane–water interface using the same parameters (compression/decompression rates, target pressure, and waiting time period between cycles) as those employed for the air–water interface. Like at the air–water interface, ACO asphaltenes exhibit crossing between the two first compression isotherms at the heptane–water interface as shown in Figure 6.



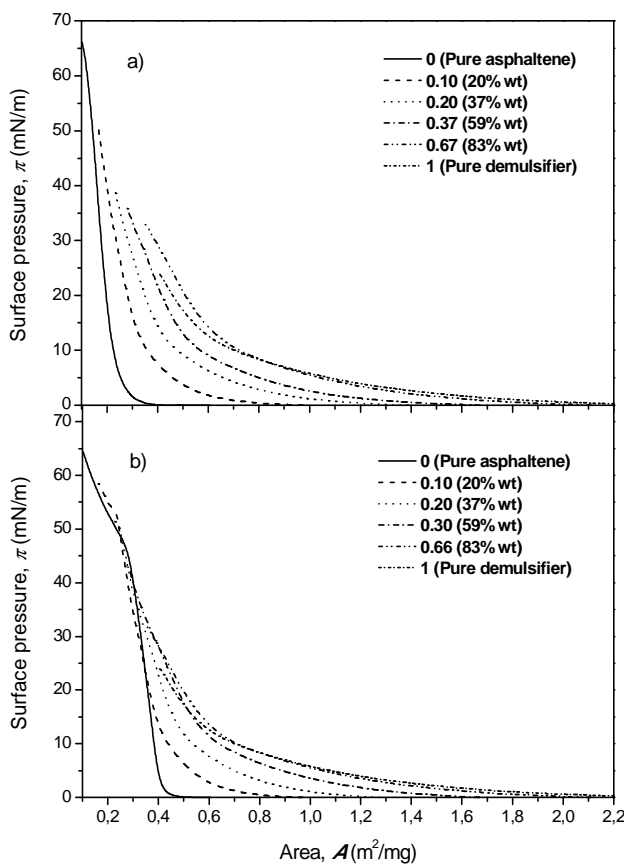
**Figure 6.** Hysteresis isotherms of ACO asphaltenes at the heptane-water interface. Target pressure was fixed at 20 mN/m. Bulk concentration = 1 mg/ml.

In this case, however, the same crossing phenomenon was also observed for the rest of the asphaltenes studied (PRE and VM). A less-aggregated state for all asphaltenes can account for this similar behavior at the heptane–water interface, where the heptane molecules can be interspersed with the asphaltenes molecules/aggregates, easily enabling the structural reorganization that is assumed to be responsible for this crossing phenomenon.<sup>15,16</sup> This also proves that asphaltenes with a similar or equivalent aggregation state experience the same phenomenon at the oil–water interface irrespective of the asphaltene source. Moreover, in all the cases, the second cycle is coincident with the third one, indicating that a stable state is easily reached after a compression cycle when asphaltenes are studied at the heptane–water interface.

### 6.3.3. Effect of demulsifiers at the air-water interface

Figure 7 shows compression isotherms for pure and mixed monolayers of ACO asphaltenes and demulsifier A spread on pure water by using the sequential method. In this method, the demulsifier chloroform solution is spread immediately after spreading the asphaltene from the toluene solution. Six different demulsifier mole fractions were selected ( $X_d = 0.0, 0.1, 0.2, 0.37, 0.67, \text{ and } 1.0$ ) using the

molecular weights reported below. The isotherms were obtained from two different asphaltene spreading concentrations: 4 mg/ml (Figure 7a) and 0.1 mg/ml (Figure 7b), respectively.



**Figure 7.**  $\pi$ - $A$  isotherms of mixed monolayers of ACO asphaltene and demulsifier A at various demulsifier mole fractions on pure water. The corresponding weight percentages are also shown. Bulk concentration for asphaltene = 4 mg/ml (a) and 0.1 mg/ml (b), demulsifier = 1 mg/ml.

It has been shown<sup>16</sup> that these two asphaltene spreading concentrations lead to different isotherms on water. In particular, the lower spreading concentration produces expanded isotherms as compared to the higher concentration.

This has been explained in terms of a different association state for the asphaltene molecules in the spreading solution that is maintained in the film on water, with the 0.1 and 4 mg/mL concentrations lying below and above the nanoaggregate to cluster association threshold, respectively.

On the other hand, the isotherm of the demulsifier A is similar to that obtained by Daniel-David et al.<sup>27</sup> with distinctive features of insoluble monolayers but with the absence of clear phase transitions. As expected, the isotherms of the mixtures show intermediate shapes and surface area values as compared to those of the pure components. As can be seen, the addition of demulsifier clearly modifies the shape of the isotherm for both asphaltene spreading concentrations even at low mole fraction. This reveals the effective penetration of the demulsifier into the asphaltene structures not only for the nanoaggregates present in the low spreading concentration film but also in the highly associated clusters formed in the asphaltene film obtained from high spreading concentrations. Nevertheless, the demulsifying effect must be further confirmed by demonstrating a good miscibility of the two components along with additional characterization techniques. A similar effect was observed for Demulsifier B in the whole range of mole fractions studied.

An easy and direct method to study the miscibility in two-component films on water is the additivity rule. It was defined by Gaines<sup>56</sup> as,

$$A_{\text{mixture}} = x_a A_a + x_d A_d \quad (1)$$

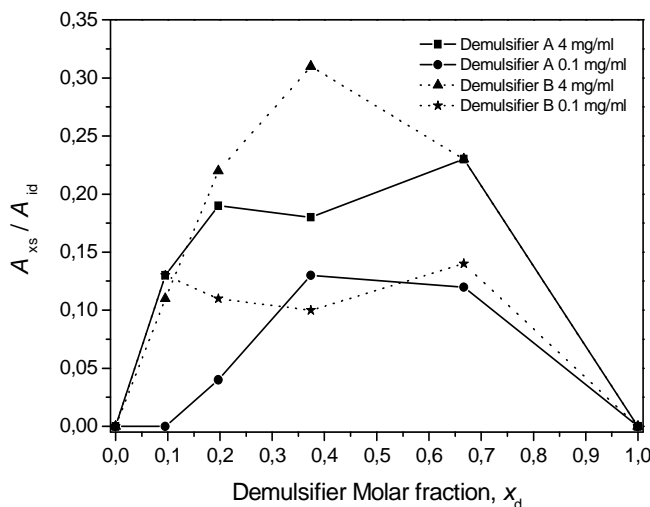
Where  $A_{\text{mixture}}$  is the area per molecule of the mixture;  $x_a$  and  $x_d$  are the mole fractions of asphaltene and demulsifier in the mixture, respectively; and  $A_a$  and  $A_d$  are the molecular areas of the pure components asphaltene and demulsifier at the same surface pressure, respectively. For an ideally mixed monolayer or when the components are immiscible, this equality is satisfied. However, the mixtures that show a real mixing behavior exhibit an excess area ( $A_{\text{xs}}$ ) that can be examined by comparing the measured average area per molecule of the mixed monolayer ( $A_{\text{av}}$ ) with that of the ideally mixed monolayer ( $A_{\text{id}}$ )<sup>57</sup> at a given surface pressure:



$$A_{xs} = A_{av} - A_{id} = A_{av} - (x_a A_a + x_d A_d) \quad (2)$$

In Figure 8,  $A_{xs}/A_{id}$  at 20 mN/m versus the mole fraction of demulsifiers A and B is plotted. In this graph, the surface areas have been calculated as area per molecule using the molecular weights data from reference 28 for demulsifiers and reference 52 for asphaltenes. In both cases, the materials are the same as those employed here. In the first case, demulsifier A has an average molecular weight of 2100 amu and demulsifier B of 2000 amu.<sup>28</sup> For ACO asphaltenes, an average molecular weight of 885 amu has been used.<sup>56</sup> As can be observed, significant deviations with respect to the ideal values are obtained for both 4 and 0.1 mg/ml asphaltene bulk concentration. This positive deviation can be explained as an area increase due to the penetration and dispersion process on the asphaltene monolayer caused by the demulsifiers. Both demulsifiers have a similar effect with the maximum excess areas obtained for asphaltenes films from a spreading concentration of 4 mg/mL, reaching values for  $A_{xs}/A_{id}$  up to 0.23 for the demulsifier A and 0.30 for the demulsifier B.

Smaller deviations were observed for 0.1 mg/ml due to a less aggregated state (more expanded isotherms) shown for this concentration at the air–water interface, with demulsifier B giving rise to higher excess area values than demulsifier A for low mole fractions. Similar results were obtained using PRE and VM asphaltenes but with the unique difference that the variations between 4 and 0.1 mg/ml were much smaller. These results allow us to conclude that the studied asphaltenes and block copolymer demulsifiers show a real mixing at the air–water interface.



**Figure 8.** Excess area/ideal area  $A_{xs}/A_{id}$  versus mole fraction of demulsifiers A and B at 20 mN/m for mixed monolayers of ACO asphaltenes and demulsifiers A and B at the air-water interface. Two spreading concentrations (0.1 and 4 mg/ml) were used for the asphaltenes as shown in the figure.

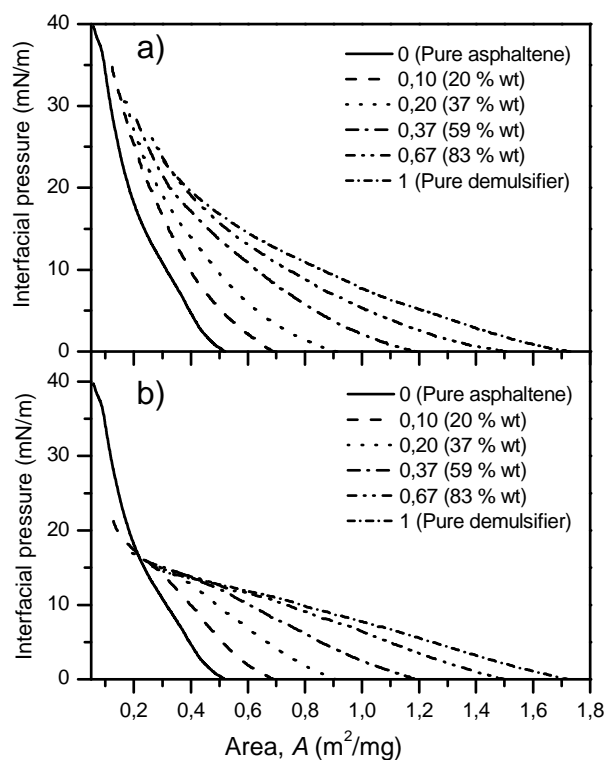
#### 6.3.4. Effect of demulsifiers at the liquid-liquid interface

A similar study was carried out for ACO asphaltenes and demulsifiers A and B at the heptane–water interface. Figure 9 shows the interfacial pressure–area isotherms for pure and mixed films of ACO asphaltenes and demulsifiers A and B at various demulsifier mole fractions, with the spreading concentration for the asphaltene being 4 mg/ml. The same effect was observed at this interface even for high asphaltene bulk concentrations; namely, the demulsifiers increase the film compressibility when the amount of demulsifier is increased.

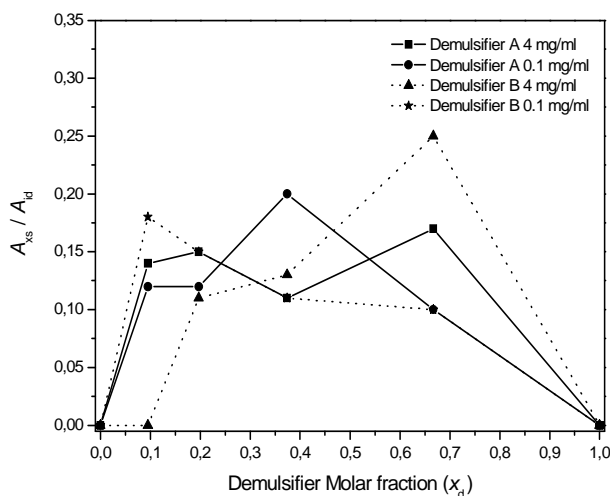
Like at the air–water interface, this is attributed to the ability of demulsifiers to disperse asphaltene molecules. By comparing both demulsifiers, demulsifier B drastically increases the compressibility of the film even at low mole fractions.

In Figure 10, the excess area was studied with similar results with respect to the air–water interface; this is an area increase when different amounts of demulsifiers are mixed with asphaltenes. Again, both inhibitors show a real mixing with asphaltenes, and for demulsifier A, the maximum excess area values

relative to the ideal area  $A_{xs}/A_{id}$  were 0.20 for 0.1 mg/ml and 0.17 for 4 mg/ml. Regarding demulsifier B, the maximum value for 4 mg/ml was 0.25 and 0.18 for 0.1 mg/ml. Similar results were obtained using PRE and VM asphaltenes. As can be observed, the increase in area is smaller than that at the air– water interface. This is due to a lower aggregation for the asphaltenes at this interface, which makes their isotherms to be less contracted.



**Figure 9.** Interfacial Pressure-Area isotherms at the heptane-water interface of mixed monolayers of ACO asphaltene and demulsifiers A (a) and B (b) at various molar ratios. The corresponding weight percentages are also shown. Asphaltene bulk concentration = 4 mg/ml and demulsifier bulk concentration = 1 mg/ml.

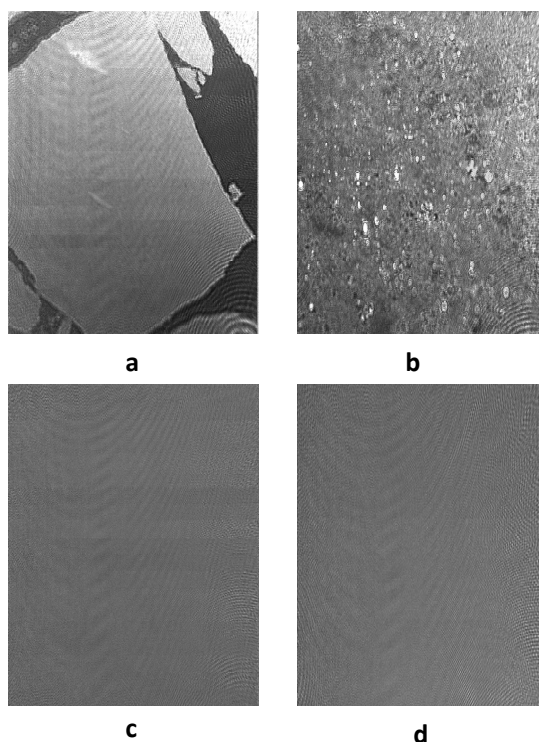


**Figure 10.** Excess area/ideal area  $A_{xs}/A_{id}$  versus mole fraction of demulsifiers A and B at 20 mN/m for mixed monolayers of ACO asphaltenes and demulsifiers A and B at the heptane-water interface. Two spreading concentrations (0.1 and 4 mg/ml) were used for the asphaltenes as shown in the figure.

### 6.3.5 BAM Images

The demulsifying effect of copolymers A and B on ACO asphaltenes was further investigated by BAM. This technique allows direct visualization of the floating film on water, with the reflectivity being determined by the layer thickness and its refractiveindex.<sup>58</sup> Because asphaltenes are highly associated species, they form big structures at the air–water interface that are easily detectable by BAM in the form of bright domains. Therefore, BAM microscopy is revealed as a powerful tool to investigate the presence of demulsifiers and their influence on the film structure of the asphaltenes. Figure 11 shows BAM images of pure ACO asphaltenes and pure demulsifiers A and B on water. Images a and b correspond to asphaltene films obtained from 4 and 0.1 mg/ml spreading concentrations, respectively, at 0 mN/m. As it has been explained before, the use of different spreading concentrations for the preparation of asphaltene films leads to the formation of different structures on water.<sup>16</sup> In this way, when concentrations in the gram per liter range (4 mg/ml) are used, big structures are formed at the air–water interface corresponding to highly associated clusters already present in the

spreading solution. These structures are visualized in the form of big bright domains just after spreading (image a). The same behavior has been also observed in asphaltene films spread from toluene solutions with longer waiting time periods.<sup>36,54</sup> Under compression, such domains are just driven together until they come into close contact. On the other hand, the use of low spreading concentrations (0.1 mg/ml) leads to more homogeneous films (image b), where the asphaltene molecules are assumed to be associated in nanoaggregates already present in the original spreading solution. In summary, this different morphology in the BAM images is due to a different association state of the asphaltenes on water, which is already present in the spreading solution, and constitutes an additional proof of the asphaltene association dynamics in bulk solution.



**Figure 11.** Brewster angle microscope (BAM) images at the air-water interface of pure ACO asphaltenes using two different spreading concentrations, 4 mg/ml (a) and 0.1 mg/ml (b), pure demulsifier A (c) and pure demulsifier B (d) at 0 mN/m. Image size: 430  $\mu\text{m}$  width.

In the case of demulsifiers A and B, a completely homogeneous film was found at low pressures (images c and d, respectively), demonstrating their

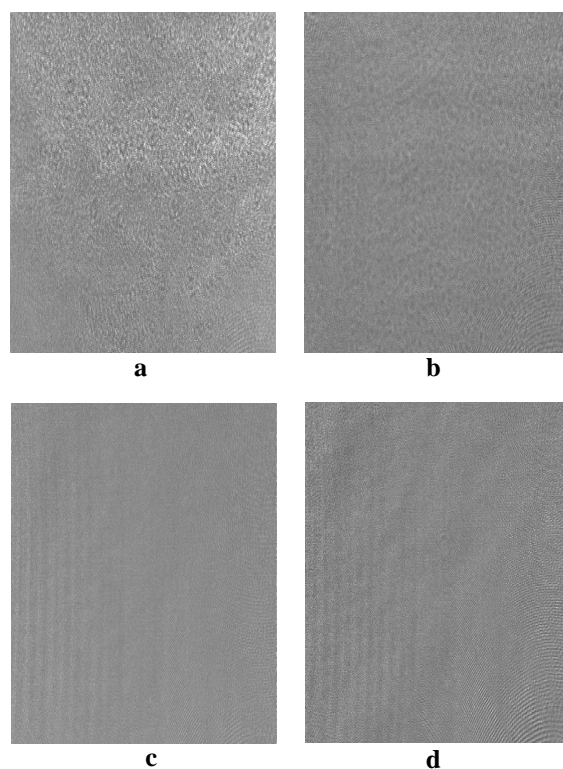
ability to form stable monolayers at the air–water interface. Compression of the films does not result in the appearance of any specific domain, with the only feature of an increasing reflectivity as a consequence of the increment of the molecular density. This behavior is more typical of well-known classical amphiphilic molecules (e.g., fatty acids), where no domains are observed at large surface areas because of the lack of intermolecular interactions and a perfect balance between hydrophobic and hydrophilic parts at the interface. In the case of demulsifiers studied here, a progressive condensation takes place with the absence of large aggregates.

The influence of the addition of demulsifiers on the asphaltene film morphology is depicted in Figure 12, where BAM images of mixtures of asphaltenes and demulsifiers are shown. These mixtures were prepared by the sequential spread method where the asphaltenes are spread first followed by the deposition of the demulsifier solution. Images a and b correspond to ACO asphaltene films from a 4 mg/ml spreading solution with a 0.1 mole fraction of demulsifiers A and B, respectively. As can be seen, the big domains formed by the asphaltenes at the air–water interface using a high concentration (image a in Figure 11) drastically disappear when they are mixed with a small amount of demulsifiers, giving rise to an almost uniform morphology. This reveals the strong ability of the two copolymers to disperse the highly associated clusters. The same behavior was observed when the asphaltene concentration was reduced; images c and d correspond to ACO asphaltene films from a 0.1 mg/ml spreading solution with a 0.1 mole fraction of demulsifiers A and B, respectively. As can be seen, a completely homogeneous film identical to that observed for the pure demulsifiers is obtained, given that the smaller nanoaggregates formed in this case are more easily broken. These images show the high capacity of the used demulsifiers to break asphaltene films at the air–water interface, irrespective of their association state, proving their outstanding function as destabilizing agents. A complete disappearance of the asphaltene clusters can be observed with a 0.1 mole fraction of demulsifier in contrast to other similar studies where a much higher amount of demulsifier is needed.<sup>18</sup> These results also confirm the increase of compressibility observed in the isotherms of the asphaltene/ demulsifier mixed films with respect to

those of the asphaltenes alone (see Figure 7) and prove the good miscibility of both components at the interface as previously deduced from the additivity rule.

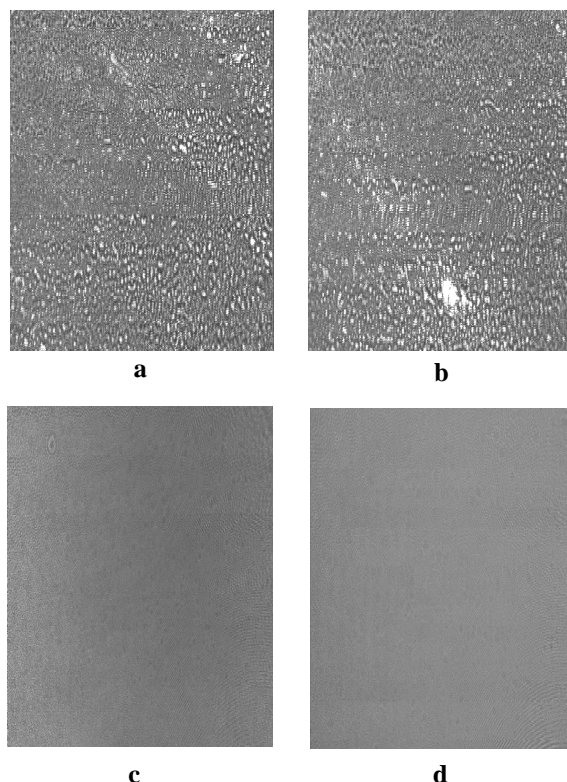
Finally, in order to investigate the possible influence of the spreading method, classical cospreading was used for comparison. In this case, the same proportion of asphaltenes and demulsifiers were used, but they were mixed before spreading. Images a and b in Figure 13 correspond to a film from a 4 mg/ml ACO asphaltene solution mixed with demulsifier A and B, respectively (mole fraction 0.1), whereas images c and d correspond to a 0.1 mg/ml ACO asphaltene solution mixed with demulsifier A and B, respectively (mole fraction 0.1). Again, both demulsifiers have a similar effect. Regarding the asphaltene spreading concentration, images a and b exhibit small dots of high reflectivity, revealing a smaller efficiency of the demulsifiers in the destabilization of the asphaltene clusters from the 4 mg/mL solution, whereas the nanoaggregates from the 0.1 mg/ml solution (images c and d) clearly disappear. This result leads us to conclude that the dispersion process mainly occurs at the interface with a better performance when the demulsifier is added in a sequential manner.

Overall, we can conclude that the used silicone copolymer demulsifiers possess a strong ability to disaggregate asphaltenes at the air–water interface, with Brewster angle microscopy being a powerful tool to assess such abilities as compared to related studies.<sup>18,32–34</sup>



**Figure 12.** BAM images of mixed films on water of ACO asphaltenes and demulsifiers A and B with a demulsifier mole fraction of 0.1 using the sequential spreading method. Image a (ACO from a 4 mg/ml spreading solution and demulsifier A), b (ACO from 4 mg/ml and demulsifier B), c (ACO from 0.1 mg/ml and demulsifier A), d (ACO from 0.1 mg/ml and demulsifier B) at 0 mN/m. Image size: 430  $\mu\text{m}$  width.





**Figure 13.** BAM images of mixed films on water of ACO asphaltenes and demulsifiers A and B with a demulsifier mole fraction of 0.1 using classical spreading method. Image a (ACO from a 4 mg/ml spreading solution and demulsifier A), b (ACO from 4 mg/ml and demulsifier B), c (ACO from 0.1 mg/ml and demulsifier A), d (ACO from 0.1 mg/ml and demulsifier B) at 0 mN/m. Image size: 430  $\mu\text{m}$  width.

## 6.4. Conclusions

Asphaltenes were extracted from three crude oils, two heavy and one light, and their film-forming properties have been investigated at the air–water and heptane–water interfaces as well as upon addition of two silicone copolymers as demulsifying agents. A faster aggregation dynamic at the air–water interface was observed for the light crude oil extract with more contracted isotherms for relatively high spreading concentrations as a consequence of a strong bulk concentration dependence. This different behavior is confirmed, with a higher decrease in surface area for the heavy crude oil asphaltenes both in the stability curves and the successive compression–decompression cycles. On the contrary, the more

favorable environment of the heptane–water interface significantly reduces such differences. The sequential addition of demulsifiers to the asphaltene films results in a progressive change of the isotherm shape, as the copolymer fraction is increased with clear positive deviations from the additivity rule. These results demonstrate a real mixing of the two components, with an effective penetration of the demulsifier into the asphaltene film giving rise to a surface area expansion even for small demulsifier mole fractions. In order to get a better understanding on the behavior of asphaltenes and demulsifiers mixtures at the air–water interface, a Brewster angle microscope was mounted on a Langmuir trough to visualize in situ the morphology of mixed monolayers. The images clearly show an almost complete dispersion of the asphaltene structures upon addition of a small amount of the two copolymers when a high asphaltene concentration (4 mg/mL) is used and a total dispersion when the asphaltene concentration decrease to 0.1 mg/mL. Finally, classical cospreading of both components leads to an incomplete dispersion of the big clusters observed for high asphaltene bulk concentrations, revealing that the dispersion process mainly occurs at the interface with a better performance when the demulsifier is added in a sequential manner.

## REFERENCES

- [1] Standard no. D-2006. Annual book of ASTM standards, part 24; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA, 1978.
- [2] Speight, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum; Marcel Dekker: New York, 1999.
- [3] Structures and Dynamics of Asphaltenes; Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Eds.; Plenum Press: New York, 1998.
- [4] Peng, P.; Morales-Izquierdo, A.; Hogg, A.; Strausz, O. P. *Energy Fuels* 1997, 11, 1171.
- [5] Strausz, O. P.; Mojeslky, T. W.; Faraji, F.; Lown, E. M.; Peng, P. *Energy Fuels* 1999, 13, 207.
- [6] Murgich, J.; Abanero, J. A.; Strausz, O. P. *Energy Fuels* 1999, 13, 278.
- [7] Lee, R. F. *Spill. Sci. Technol. Bull.* 1999, 5, 117.
- [8] Leblanc, R. M.; Thyrion, F. C. *Fuel* 1989, 68, 260.
- [9] Mohammed, R. A. A.; Bailey, I.; Luckham, P. F.; Taylor, S. E. *Colloids Surf. A.* 1993, 80, 237.
- [10] Ese, M. H.; Yang, X.; Sjöblom, J. *Colloid Polym. Sci.* 1998, 276, 800.
- [11] Zhang, L. Y.; Lawrence, S.; Xu, Z.; Masliyah, J. H. J. *Colloid Interface Sci.* 2003, 264, 128.
- [12] Zhang, L. Y.; Lopetinsky, R.; Xu, Z.; Masliyah, J. H. *Energy Fuels* 2005, 19, 1330.
- [13] Reisberg, J.; Doscher, T. M. *Prod. Mon.* 1956, 11, 43.
- [14] Strasser, J. E. *J. Pet. Technol.* 1968, 20, 303.
- [15] Lobato, M. D.; Pedrosa, J. M.; Hortal, A. R.; Martínez-Haya, B.; Lebrón-Aguilar, R.; Lago, S. *Colloids Surf. A* 2007, 298, 72.
- [16] Lobato, M. D.; Pedrosa, J. M.; Möbius, D.; Lago, S. *Langmuir* 2009, 25, 1377.
- [17] Alvarez, L.; Díaz, M. E.; Montes, F. J.; Galán, M. A. *Fuel* 2010, 89, 691.
- [18] Fan, Y.; Simon, S.; Sjöblom, J. *Langmuir* 2010, 26, 10497.
- [19] Cadena-Nava, R. D.; Cosultchi, A.; Ruiz-Garcia, J. *Energy Fuels* 2007, 21, 2129.
- [20] Díaz, M. E.; Montes, F. J.; Galán, M. A. *Energy Fuels* 2007, 21, 3455.
- [21] Yarranton, H. W.; Hussein, H.; Masliyah, J. H. J. *Colloid Interface Sci.* 2000, 228, 52.

- [22] Khristov, K.; Taylor, S. D.; Czarnecki, J.; Masliyah, J. H. *Colloids Surf. A* 2000, 174, 183.
- [23] Tronczynski, J.; Munsch, C.; Heas-Moisán, K.; Guiot, N.; Truquet, I.; Olivier, N.; Men, S.; Furaut, A. *Aquat. Living Resour.* 2004, 17, 243.
- [24] Gonzalez, J. J.; Vinas, L.; Franco, M. A.; Fumega, J.; Soriano, J. A.; Grueiro, G.; Muniategui, S.; Lopez-Mahia, P.; Prada, D.; Bayona, J. M.; Alzaga, R.; Albaiges, J. *Mar. Pollut. Bull.* 2006, 53, 250.
- [25] Reddy, C. M.; Arey, J. S.; Seewald, J. S.; Sylva, S. P.; Lemkau, K. L.; Nelson, R. K.; Carmichael, C. A.; McIntyre, C. P.; Fenwick, J.; Ventura, G. T.; Van Mooy, B. A. S.; Camilli, R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2012, 109, 20229.
- [26] Djuve, J.; Yang, X.; Fjellanger, L. F.; Sjöblom, J.; Pellizzetti, E. *Colloid Polym. Sci.* 2001, 279, 232.
- [27] Daniel-David, D.; Pezron, I.; Clause, D.; Dalmazzone, C.; Noik, C.; Komunjer, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, 6, 1570.
- [28] Daniel-David, D.; Pezron, I.; Dalmazzone, C.; Noik, C.; Clause, D.; Komunjer, L. *Colloids Surf. A.* 2005, 270–271, 257.
- [29] Dalmazzone, C.; Noik, C.; Komunjer, L. *Soc. Petrol. Eng.* 2005, 10, 44.
- [30] Kang, W.; Jing, G.; Zhang, H.; Li, M.; Wu, Z. *Colloids Surf. A* 2006, 272, 27.
- [31] Le Follotec, A.; Pezron, I.; Noik, C.; Dalmazzone, C.; Metlas- Komunjer, L. *Colloids Surf. A.* 2010, 365, 162.
- [32] Ese, M. H.; Galet, L.; Clause, D.; Sjöblom, J. *J. Colloid Interface Sci.* 1999, 220, 293.
- [33] Ese, M. H.; Sjöblom, J.; Djuve, J.; Pugh, R. *Colloid Polym. Sci.* 2000, 278, 532.
- [34] Zhang, L. Y.; Xu, Z.; Masliyah, J. H. *Langmuir* 2003, 19, 9730.
- [35] Orbulescu, J.; Leblanc, R. M. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 5313.
- [36] Orbulescu, J.; Mullins, O. C.; Leblanc, R. M. *Langmuir* 2010, 26, 15257.
- [37] Orbulescu, J.; Mullins, O. C.; Leblanc, R. M. *Langmuir* 2010, 26, 15265.
- [38] Hönig, D.; Overbeck, A.; Möbius, D. *Adv. Mater.* 1992, 4, 419.
- [39] Strausz, O. P.; Peng, P.; Murgich, J. *Energy Fuels* 2002, 18, 809.
- [40] Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F.; Marroquin, G.; García, J. A.; Tenorio, E.; Torres, A. *Energy Fuels* 2002, 16, 1121.
- [41] Sato, S.; Takanohashi, T. *Energy Fuels* 2005, 19, 1991.
- [42] Vazquez, D.; Mansoori, G. A. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2000, 26, 49.
- [43] Speight, J. G. *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Preprints* 1981, 26, 825.

- [44] Sheu, E. Y.; De Tar, M. M.; Storm, D. A.; De Canio, S. J. *Fuel* 1992, 71, 299.
- [45] Anderson, S. I.; Speight, J. G. *Fuel* 1993, 72, 1343.
- [46] Artok, L.; Su, Y.; Hirose, Y.; Hosokawa, M.; Murata, S.; Nombra, M. *Energy Fuels* 1999, 13, 287.
- [47] Millar, J. T.; Fisher, R. B.; Thiyagarajan, P.; Winans, R. E.; Hunt, J. E. *Energy Fuels* 1998, 12, 1290.
- [48] Sheu, E. Y. *Energy Fuels* 2002, 16, 74.
- [49] Robins, C.; Limbach, P. A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2003, 17, 2839.
- [50] Tanaka, R.; Sato, S.; Takanohashi, T.; Hunt, J. E.; Winans, R. E. *Energy Fuels* 2004, 18, 1405.
- [51] Acevedo, S.; Gutierrez, L. B.; Negrín, G.; Pereira, J. C.; Mendez, B.; Delolme, F.; Dessalces, G.; Broseta, D. *Energy Fuels* 2005, 19, 1548.
- [52] Hortal, A. R.; Martínez-Haya, B.; Lobato, M. D.; Pedrosa, J. M.; Lago, S. J. *Mass Spectrom.* 2006, 41, 960.
- [53] Martínez-Haya, B.; Hortal, A. R.; Hurtado, P.; Lobato, M. D.; Pedrosa, J. M. J. *Mass Spectrom.* 2007, 42, 701.
- [54] Hua, Y.; Angle, C. W. *Langmuir* 2013, 29, 244.
- [55] Zhang, L. Y.; Xu, Z.; Masliyah, J. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 1160.
- [56] Gaines, J. L., Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; Wiley-Interscience: New York, 1966.
- [57] Brandal, O.; Viitala, T.; Sjöblom, J. J. *Dispersion Sci. Technol.* 2007, 28, 95.
- [58] Hönig, D.; Möbius, D. J. *Phys. Chem.* 1991, 95, 4590.

## Discusión conjunta

En esta Memoria se han diferenciado cuatro bloques claramente definidos en los *Capítulos III-VI*. Esta clasificación ha sido basada en los diferentes aspectos que estudia cada uno de ellos, llevando a cabo una trayectoria que comienza en la caracterización de los asfaltenos, su comportamiento en la interfase aire-agua y la aplicación de técnicas espectroscópicas y microscópicas sobre ellos (*Capítulo III*), pasando por un tratamiento similar sobre fracciones de los asfaltenos (*Capítulo IV*), su depósito y posterior estudio con diferentes técnicas de microscopía sobre superficies sólidas (*Capítulo V*) y por último el efecto de los demulsificadores sobre los sistemas anteriormente estudiados tanto en interfases aire-agua como líquido-líquido (*Capítulo VI*). A continuación se expone una breve discusión, de manera conjunta, de los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo.

En primer lugar, se han formado diferentes películas en la interfase aire-agua y posteriormente se ha llevado a cabo su caracterización molecular con la ayuda de técnicas superficiales. Ciertamente, las medidas de presión superficial-área ( $\pi$ -A), así como curvas de estabilidad tiempo o isothermas cíclicas han proporcionado importante información sobre la estabilidad y posible organización de los asfaltenos en agua. Además, queda puesto de manifiesto la gran importancia de la técnica de reflexión para poder inferir aún más en la organización molecular de esos diferentes sistemas. Los asfaltenos son detectados directamente en la interfase mediante esta espectroscopía, y su relación con la absorción permite cuantificar la cantidad de los mismos en la monocapa. Asimismo, se ha podido observar el proceso de agregación e inclinación de las moléculas de asfaltenos en la interfase aire-agua a medida que éstas son comprimidas.

Por otra parte, la microscopía de ángulo Brewster ha proporcionado información complementaria a la discusión dada a partir de los resultados de reflexión y de las otras técnicas superficiales. Así, los asfaltenos han sido visualizadas directamente en la interfase dando lugar a claros dominios que han sido relacionados con la formación de los diferentes grados de agregación.

Todo el estudio anterior se ha repetido usando fracciones de los asfaltenos usados inicialmente (ratio 3:1 y 18:1 de n-pentano y crudo de petróleo) comprobando un comportamiento diferente en cada caso y demostrando propiedades de agregación diferentes según el ratio usado, con la formación de clusters en el primer caso y pequeños nanoagregados en el segundo.

El siguiente paso ha sido la inmovilización de la estructura obtenida en la interfase aire-agua sobre un soporte sólido y su caracterización mediante diferentes técnicas (AFM, SEM y LDI-TOFMS), obteniendo conclusiones similares a las obtenidas en la interfase aire-agua y líquido-líquido, con la visualización de clusters para altas concentraciones y nanoagregados para las bajas.

Por último se han llevado a cabo mezclas reales de asfaltenos con copolímeros de silicona, observando mediante las técnicas descritas anteriormente, una penetración efectiva de los copolímeros en las películas y por tanto llevando a cabo una dispersión de dichas películas ya sea a altas concentraciones con la desaparición parcial de las mismas o con la desaparición total a bajas concentraciones.



## **Conclusiones**

Al final de cada uno de los capítulos de esta Memoria, se incluye un conjunto de conclusiones particulares al estudio desarrollado. En este apartado se presentan las conclusiones más generales, teniendo en cuenta tanto el grado de avance alcanzado como sus implicaciones.

1. Las técnicas de Langmuir y Langmuir-Blodgett, se han revelado como unas herramientas enormemente versátiles para la preparación de películas de los materiales objeto de estudio, tanto en la interfase aire-agua, interfase líquido-líquido como transferidas sobre soportes sólidos.
2. Técnicas de caracterización de dichas películas y sus fracciones, tales como la espectroscopia de reflexión, microscopia de ángulo Brewster y técnicas complementarias a estas como espectrometría de masas, microscopia electrónica de barrido o microscopía de fuerza atómica, ofrecen la posibilidad de obtener resultados prácticos y aplicaciones prácticas muy útiles respecto a la problemática asociada a la existencia de los asfaltenos como componente principal del crudo de petróleo.
3. El uso de demulsificadores mezclados con los asfaltenos en todas las interfases estudiadas, ha tenido como resultados interesantes conclusiones sobre el efecto de dispersión y desplazamiento de dichos asfaltenos por parte de estos compuestos debido a las propiedades hidrofílicas de los mismos.

## Anexo

El trabajo desarrollado en esta Memoria, *Capítulos III-VI*, han dado como fruto las publicaciones que se relacionan a continuación:

- A.R. Hortal, B. Martínez-Haya, B.; M.D. Lobato, J.M. Pedrosa, S. Lago. *Mass Spectrom.* 2006, 41, 960.
- B. Martínez-Haya, A.R. Hortal, P. Hurtado, M.D. Lobato, J.M. Pedrosa. *J. Mass Spectrom.* 42, 2007, 701.
- M.D. Lobato, J.M. Pedrosa, A.R. Hortal, B. Martínez-Haya, R. Lebrón-Aguilar, S. Lago *Colloid Surf A*: 298, 1–2, 2007, 72.
- M.D. Lobato, J.M. Pedrosa, D. Möbius, S. Lago. *Langmuir* 25, 2009, 1377.
- M.D. Lobato, J.M. Pedrosa, S. Lago. *Energy and Fuels* 28, 2014, 745.