

Noveles sales de ácido hexadecanoico como tensoactivos para la estabilización de emulsiones agua/crudo Boscán

Jhoana Sánchez¹, Bélgica Bravo^{1*}, Isabelle Rico-Lattes², Emile Perez², Gerson Chávez¹, Nelson Márquez¹, Nacarid Delgado¹, Ana Cáceres³ y Fredy Ysambertt

¹Laboratorio de Petroquímica y Surfactantes, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo-Venezuela. Telf.: 58-261-7690338. ²Laboratorio de Interacción Molecular, Reactividad Química y Fotoquímica, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad Paul Sabatier, Toulouse-Francia. ³Laboratorio de Métodos de Análisis, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo-Venezuela.

Recibido: 17-04-2012 Aceptado: 01-11-2012

Resumen

Los ácidos grasos pueden dar origen a la formación de una especie iónica con características anfífilas que disminuye la tensión interfacial de un sistema agua/crudo. El tipo de contraión de estas especies juega un papel fundamental en las propiedades tensoactivas del compuesto. En función a ello, se estudió la influencia del contraión de la sal del ácido hexadecanoico (C16) obtenido al reaccionar este compuesto con NaOH y ciclohexil amina para obtener como productos hexadecanoato de sodio (NaC16) y hexadecanoato de ciclohexil amonio (CicloC16). Se evaluó el comportamiento de estas especies en las propiedades de las emulsiones de agua en crudo Boscán formuladas a diferentes proporciones. En ambos tensoactivos se encontraron emulsiones estables, de fase externa crudo, polidispersas, baja viscosidad (5000 cP) con respecto a la del crudo original (100,000 cP) con un intervalo de diámetro promedio de tamaño de gota (8,04-43,46 μm) y con un alto porcentaje de crudo como fase continua (80-90%). La naturaleza del contraión orgánico en el CicloC16 mejoró las propiedades de las emulsiones resultantes, lo que lo convierte en una alternativa viable, económica y sencilla a los procesos de recuperación del petróleo

Palabras clave: ácidos grasos, tensoactivo, emulsiones de crudo.

Novel hexadecanoic acid salts as tensoactive for the emulsifying of water/Boscan crude oil

Abstract

The fatty acids can lead to the formation of an ionic species with amphiphilic properties that decreases interfacial tension of a crude oil/water system. The type of counterion species plays an essential role in the surfactant properties of the compound. According to this, the influence of the counterion of the salt hexadecanoic acid (C16) obtained by reacting this compound with NaOH and cyclohexyl amine to obtain as product sodium hexadecanoate (NaC16)

* Autor para la correspondencia: belgicabravo@gmail.com

and ammonium cyclohexyl hexadecanoate (CicloC16) was studied. The behavior of these species in the properties of the emulsions of water in oil Boscán made at different ratios was evaluated. Using both surfactants was obtained stable emulsions, polydisperse, low viscosity (5000 cP) with respect to that of the original crude (100,000 cP) with an average diameter range of droplet size (8.04 to 43.46 μm) and a high percentage of oil as the continuous phase (80-90%). The organic nature of the counterion in the CicloC16 improved properties of the resultant emulsions, making it a viable alternative, economical and simple to oil recovery processes

Keywords: fatty acids, tensoactive, crude oil emulsions.

Introducción

Los ácidos carboxílicos grasos son sustancias anfífilas provenientes de fuentes no convencionales de características naturales que ofrecen amplias oportunidades en el campo industrial (1-3). Estas sustancias anfífilas exhiben propiedades diferentes cuando están en presencia de una fase hidrocarburo y una fase acuosa, disminuyendo la tensión interfacial del sistema permitiendo la dispersión de un líquido en el otro. La consecuente formación de una emulsión representa un método de recuperación mejorada del petróleo (4-7). Por otro lado, se ha demostrado que es posible obtener bajas tensiones interfaciales, en ciertos sistemas crudo-agua usando únicamente soluciones alcalinas (8-12). En estos casos, el valor de la tensión interfacial depende en forma determinante del pH de la solución acuosa. La literatura reporta que éste fenómeno es debido a las interacciones de los agentes alcalinos con los componentes ácidos del crudo, llamados surfactantes naturales (SN), los cuales poseen alta actividad interfacial (10-11). Estos componentes han sido identificados principalmente como ácidos carboxílicos y en menor extensión como carboxifenoles, porfirinas o fracciones de asfaltenos (13-16). No obstante, la cantidad de iones carboxilatos formados no es suficiente para estabilizar una emulsión de crudo por un periodo determinado, por lo que es necesario agregar en la mayoría de los casos una concentración adicional de tensoactivo (17-18). Debido a que el proceso de formación de estas emulsiones implica la creación de una extensa área interfacial, es necesario disminuir la energía li-

bre interfacial lo cual solo es posible con la ayuda de un tensoactivo (19-21) y mediante el suministro de energía mecánica al sistema. En este trabajo se evalúa la influencia del contraión del ácido carboxílico graso en la formulación y estabilidad de emulsiones agua/crudo Boscán.

Materiales y métodos

Las muestras utilizadas para preparar las emulsiones agua/crudo-querosén fueron: crudo Boscán proveniente del Campo Boscán (Costa Occidental del Lago de Maracaibo, Estado Zulia), suministrado por Petróleos de Venezuela (PDVSA) ya deshidratado. Como sustancias anfífilas ácido hexadecanoico (C16) 99%, Merck y hexadecanoato de ciclohexil amonio (CicloC16) sintetizado con un 97% de pureza. Se usó querosén (FLUKA, 98,8%) para disolver las respectivas sales de ácidos carboxílicos grasos. En la fase acuosa de las emulsiones preparadas con C16, se empleó NaOH (MERCK, 99%) para formar *in-situ* la sal del ácido de contraión inorgánico, hexadecanoato de sodio (NaC16). Mientras que para las emulsiones preparadas con la sal de ácido de contraión orgánico hexadecanoato de ciclohexil de amonio (CicloC16), se usó solo agua destilada como fase acuosa.

Procedimiento

Determinación de la actividad interfacial de las sales de ácido hexadecanoico (NaC16 y CicloC16)

Para determinar la actividad interfacial de las sales de ácido carboxílico graso NaC16

y CicloC16, se efectuaron medidas de tensión interfacial agua/querosén a un intervalo de concentración de 0,04 a 6mM empleando el método de anillo de DuNoüy, (tensiómetro de anillo modelo CSC-DuNoüy).

Formulación de las emulsiones de crudo Boscán

Por otra parte, en tubos de ensayos graduados de 20 mL, se prepararon emulsiones de agua en crudo Boscán a diferentes proporciones volumétricas de agua/crudo: 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 a 25°C y fueron estabilizadas con NaC16 (0,003 M) y CicloC16 (0,001M) solubilizadas en un 20% v/v de querosén. El solvente con las especies tensoactivas, se adicionó en el crudo y junto con este constituyó la fase orgánica de las emulsiones resultantes. Se mezcló esta fase orgánica con la fase acuosa la cual estaba constituida por una solución de NaOH (0,003 M, concentración equimolar con respecto a la del ácido) para el caso de la sal NaC16 y solo agua destilada para la sal de CicloC16 como se mencionó anteriormente. Una vez mezcladas las fases se sometieron a irradiación ultrasónica por 5 min. y se dejaron reposar en condiciones estáticas, para posteriormente determinar sus propiedades en un tiempo de 0 a 24 h mediante intervalos de 5 minutos.

Evaluación de las propiedades de las emulsiones agua/ crudo Boscán formuladas

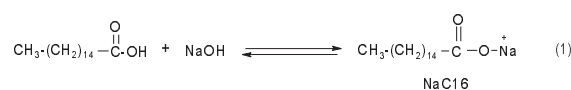
Para evaluar la estabilidad se registró el volumen (v/v) de agua clarificada en función del tiempo de estudio (0-24 h). El tipo de emulsión, se determinó efectuando medidas de conductividad por triplicado a la concentración de la sal de ácido antes mencionada, empleando un conductímetro, microprocessor conductivity meter, modelo LF 320, con la Standard-conductivitycell TetraCon®325. En este estudio, se expresó la conductancia de la emulsión resultante en función de la fracción volumétrica de agua (fw), la cual permitió determinar si las emulsiones

obtenidas eran fase externa aceite (W/O) ó fase externa agua (O/W). Las medidas de viscosidad de las emulsiones se realizaron en condiciones estáticas mediante el método de separación volumétrica, variando la velocidad de agitación (revoluciones por minuto, rpm), usando un reómetro Brookfield, modelo LVDV-III+, con un software modelo Rheocal32. Por otro lado, se efectuaron medidas de tamaño y distribución de gota de las emulsiones resultantes a una proporción agua/crudo 10/90 en un tiempo de (0-24 h), utilizando un analizador de tamaño de partícula Malvern modelo Master Sizer. Los resultados de polidispersidad de las gotas en estas emulsiones fueron complementados, efectuando medidas por microscopia óptica, donde se observó y registró las morfologías de las gotas en una imagen obtenida por una cámara fotográfica acoplada a un microscopio óptico (Olympus Bx50) previsto de dos ampliaciones (x100/x200).

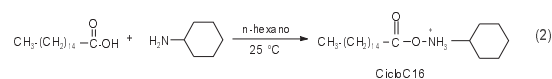
Resultados y discusión

Obtención de las sales del ácido hexadecanoico (NaC16 y CicloC16)

La combinación estequiométrica de ácido hexadecanoico con NaOH resulto en la sal del ácido (NaC16), según se describe en la ecuación 1.



Similarmente, la síntesis del ácido hexadecanoico de contraión orgánico (CicloC16) se realizó mediante la reacción de cantidades equimolares del ácido hexadecanoico y la ciclohexil amina, como se muestra en la siguiente reacción.



Los compuestos aislados fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas estándares de ^1H RMN y FTIR. Los espectros de ^1H RMN de los productos muestran la señal característica de la protonación del grupo amino a 8,10 ppm y la señal de acoplamiento del protón del carbono vecino a la amina a 2,15 ppm. La señal a 2,15 ppm (CH_2COO^-), correspondiente al acoplamiento del protón del carbono vecino del grupo carboxilo indicó la formación del grupo carboxilato. El espectro FTIR mostró la banda intensa de alargamiento simétrica y asimétrica del grupo amonio a $2562\text{-}2208\text{ cm}^{-1}$ y una banda de deformación del respectivo grupo a $1533\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la amina protonada. Así como la aparición de bandas intensas de alargamiento asimétricas y simétricas a 1624 y 1393 cm^{-1} del grupo carboxilato y aparición de la banda de deformación a 719 cm^{-1} .

Determinación de la actividad interfacial de las sales de ácido hexadecanoico (NaC16 y CicloC16)

La Determinación de la actividad interfacial de NaC16 y CicloC16, consistió en la determinación de la Concentración Micelar Crítica (CMC) y la Concentración de Agregación Crítica (CAC) de dichas especies, obtenidas al graficar la variación de la tensión interfacial agua/querosén (mN/m) en función

del logaritmo neperiano de la concentración (mol L^{-1}) de los respectivos compuestos a 25°C (figura 1) (22-23). Como es característico de este tipo de curvas ($\gamma\text{-Ln C}$) en la figura 1 (a-b) se observa que la tensión interfacial disminuye con el incremento de la concentración molar de dichas especies anfífilas, esto es debido a que la molécula de C16 y CicloC16 solubilizadas en el seno de la solución orgánica (querosén) se adsorben en la interfase agua/querosén orientando sus partes estructurales polares (grupos carboxilatos y grupo amonio en el caso del CicloC16) hacia la fase acuosa y sus partes estructurales apolares (grupo cíclico y las cadenas hidrocarbonadas del respectivo ácido) hacia la fase orgánica (querosén) de forma tal de satisfacer su doble afinidad polar-no polar (23). A medida que aumenta la concentración de estas especies un mayor número de moléculas se adsorben en la interfase, lo que causa mayor descenso en la tensión interfacial, debido a la disminución de la atracción intermolecular en la solución. Una vez que se ha alcanzado la saturación de la interfase, los cambios de tensión interfacial con el incremento de las concentraciones molares del tensoactivo disminuyen considerablemente, hasta el punto de volverse casi constantes, esta es la razón por la que, en las figuras 1(a-b) se observan, dos rectas para cada especie, la de baja concentración describe el

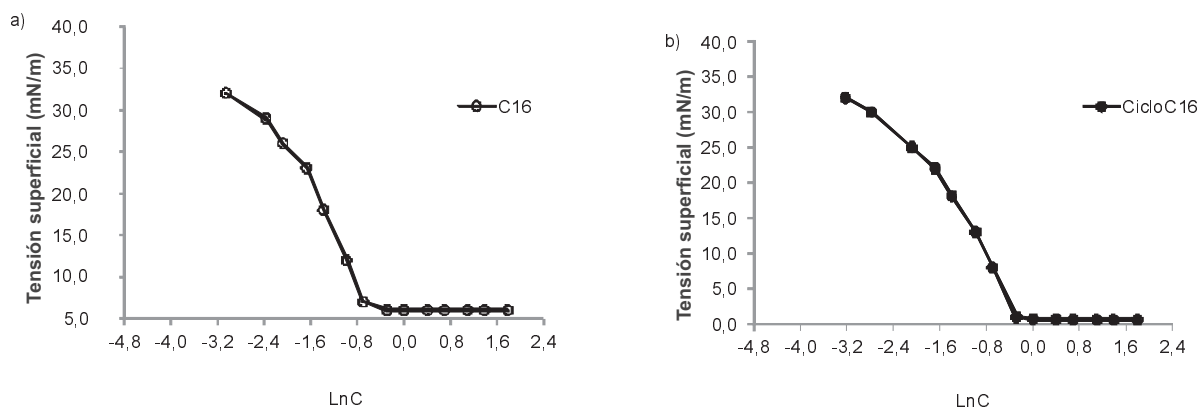


Figura 1. Variación de la tensión interfacial agua/querosén (mN/m) en función del logaritmo neperiano de la concentración molar (mol L^{-1}) a 25°C de: NaC16 (a) y CicloC16 (b).

comportamiento del compuesto en la etapa de adsorción (el equilibrio existente entre la segunda monocapa adsorbida de las correspondientes especies y las otras moléculas del mismo ubicadas en seno de la solución orgánica), mientras que la recta casi constante a alta concentración describe el comportamiento de NaC16 y CicloC16 en la etapa de asociación o agregación (el equilibrio existente entre asociaciones moleculares) (23-25). La zona de inflexión en cada gráfica corresponde a la CMC de NaC16 y la CAC de CicloC16. La razón de esta última denominación en la concentración de asociación molecular de este compuesto es debido a que se ha reportado (26-29) que la naturaleza del contraíón orgánico de dicho compuesto, puede experimentar a altas concentraciones, una transición de fase de los agregados formados, dando lugar a estructuras de diferentes geometrías tales como, fases lamelares, tubulares, micelares, vesiculares, entre otras. En este sentido, la naturaleza del contraíón influyó considerablemente en la actividad interfacial de estas especies, obteniéndose menor CAC para CicloC16 que para NaC16. Este comportamiento presume una mayor estabilidad del anfífilo conferida por la presencia del grupo amonio, cuya lipofilidad favorece el proceso de agregación a baja concentración. Por otro lado, debido al equilibrio de disocia-

ción que sufre el NaC16, es necesaria mayor concentración del tensoactivo para favorecer el proceso de agregación (30).

Influencia de la naturaleza del contraíón de la sal del ácido hexadecanoico en las propiedades de las emulsiones agua/ crudo Boscán formuladas

Evaluación de la conductividad de las emulsiones empleando NaC16 y CicloC16

En la figura 2 se muestra la conductividad de las emulsiones agua/crudo-querosén preparadas con NaC16 y CicloC16 en función del porcentaje de la fracción volumétrica de agua (fw), a una temperatura de 25°C. En la misma, se puede observar de forma general un incremento de la conductividad a medida que aumenta el porcentaje de la fracción volumétrica de agua (50, 40 y 30%). Sin embargo este comportamiento cambia con la naturaleza del contraíón de las respectivas sales: para NaC16 se obtuvo la emulsión tipo O/W a un% fw=40 (conductividad =640 mS/cm) y la inversión dinámica de dicha emulsión W/O a un% fw=30 (conductividad =0,002 mS/cm) mientras que para CicloC16 se encontró la emulsión O/W a un%fw=50 y la emulsión W/O a un%fw=40. Como se puede observar, la in-

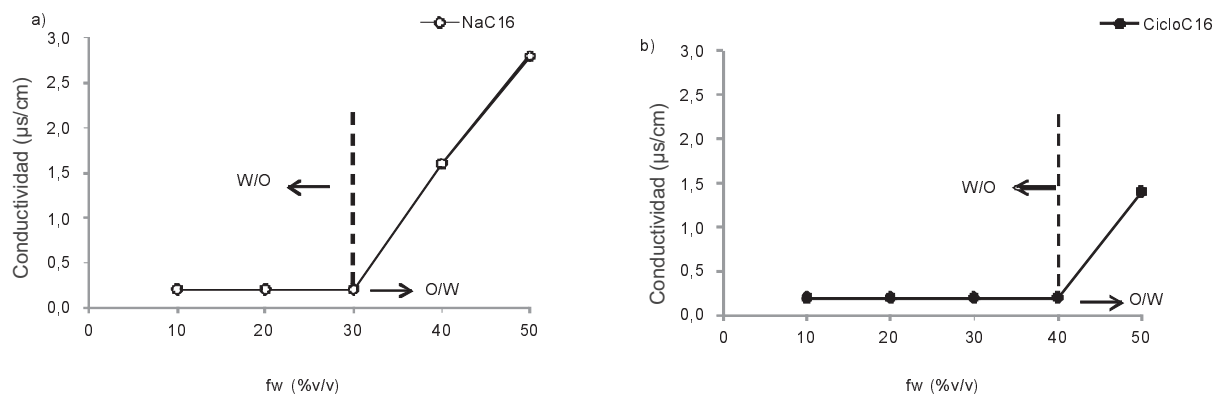


Figura 2. Conductividad de las emulsiones agua/crudo-querosén a diferentes proporciones. a) NaC16 a 0,003 M y b) CicloC16 a 0,001M. Tiempo de 0 a 24 h.

versión de la emulsión se obtiene a medida que incrementa la fracción volumétrica de crudo y la hidrofobicidad de las respectivas especies. Estos resultados explican el hecho de que los tensoactivos lipofílicos (interacciones de Van der Waals) presentan mayores tendencias a formar emulsiones W/O.

Evaluación de la estabilidad de las emulsiones agua en crudo (W/O), empleando NaC16 y CicloC16

Las curvas de estabilidad de las emulsiones (W/O) formuladas con NaC16 y CicloC16 presentadas en la figura 3 y obtenidas al graficar el porcentaje de agua separada en función del tiempo, exhiben para ambos tensoactivos menor separación de agua de las emulsiones (W/O) a una proporción agua/crudo-querosén (10/90). Sin embargo las emulsiones preparadas con CcicloC16 presentaron mayores tiempos de estabilidad probablemente esto se debe a un efecto sinérgico que le confiere un adecuado HLB a la molécula por la presencia de interacciones tanto electrostáticas como hidrofóbicas.

Evaluación de la viscosidad de las emulsiones agua en crudo (W/O), empleando NaC16 y CicloC16

En la figura 4 (a-b), se aprecia en general una disminución de la viscosidad a medi-

da que incrementa el porcentaje de la fracción volumétrica de agua, la cual constituye la fase dispersa de la emulsión. Esta disminución probablemente se origina debido al hecho de que a altos porcentaje de agua (20, 30, 40 y 50) se desestabiliza el sistema monofásico. Mientras que a bajo porcentaje de agua (10%) la emulsión es estable y su viscosidad incrementa. Este fenómeno se debe a la presencia de un gran aglomerado de especies tensoactivas en la interfase de las gotas acumuladas en el seno de la fase continua, tal y como se ha reportado en la literatura (31), provocando la rigidez de la película interfacial y por lo tanto una disminución de la movilidad de las gotas dando lugar a un aumento de la viscosidad y este efecto es más pronunciado para CicloC16 debido al tamaño molecular del contraíón. Estos resultados fueron confirmados con los valores obtenidos de tamaño promedio de gota, puesto que es una propiedad de la emulsión que está directamente relacionada con la viscosidad del sistema emulsionado.

Evaluación de la Distribución y Tamaño Promedio de Gota de las Emulsiones Agua en Crudo (W/O), empleando NaC16 y CicloC16

Durante la formación de la emulsión, los tensoactivos en la interfase de las gotas se acomodan de tal manera que adoptan

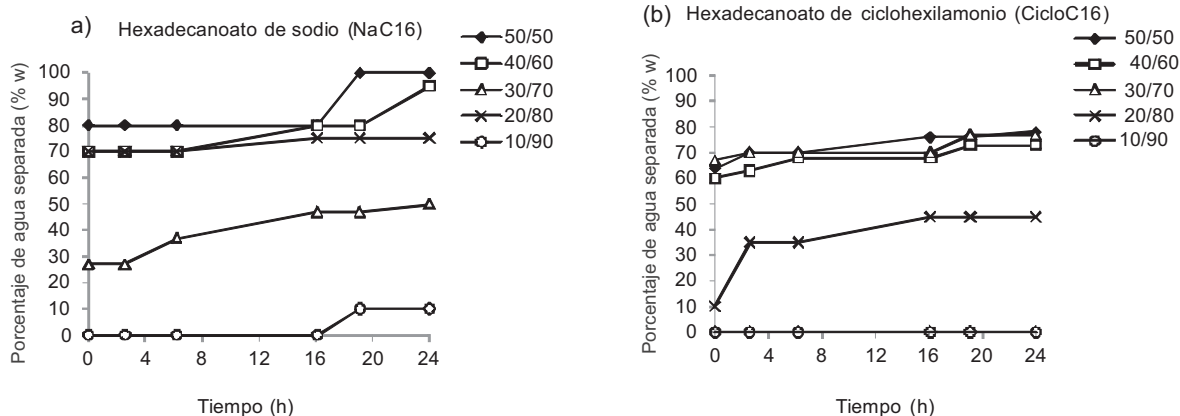


Figura 3. Curva de estabilidad de las emulsiones agua/crudo-querosén a diferentes proporciones. a) NaC16 a 0,003 M y b) CicloC16 a 0,001M. Tiempo de 0 a 24 h.

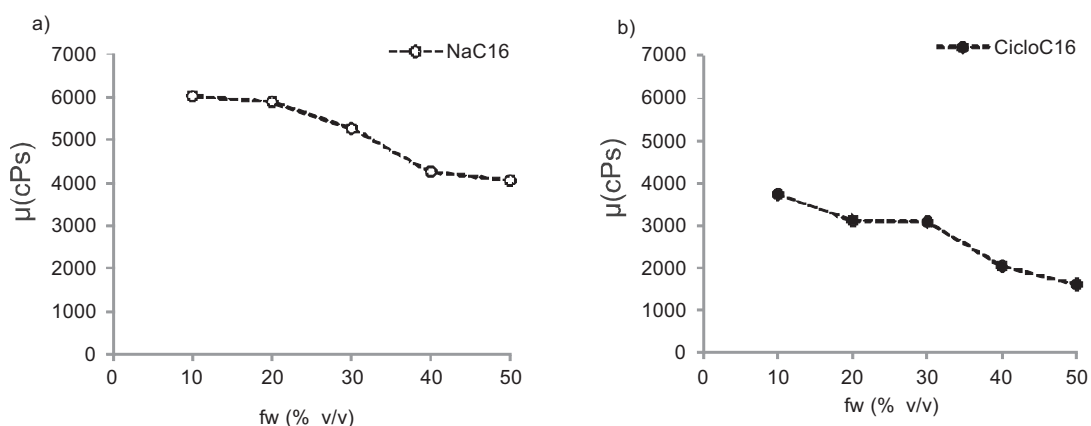


Figura 4. Viscosidad de las emulsiones agua/crudo-querosén a diferentes proporciones. a) NaC16 a 0,003 M y b) CicloC16 a 0,001M. Tiempo de 0 a 24 h.

una mejor conformación interfacial, dando como resultado la formación de gotas de distintos tamaños en las emulsiones resultantes (W/O) 10/90, las cuales se manifiestan por una distribución en los histogramas que se muestran en la figura 5 (a-b) para cada sal de ácido hexadecanoico. En la misma se muestra menor tamaño promedio de gota y mayor polidispersidad de las emulsiones (W/O) formuladas con CicloC16 que con NaC16, lo que es consistente con los valores de viscosidad obtenidos debido a que el impedimento estérico del contraíón en dicha especie, aumenta tanto el área interfacial como las interacciones entre gotas, trayendo como consecuencias emulsiones más homogéneas, con tamaño de gotas más pequeñas y por ende mayor viscosidad. No obstante, la viscosidad no es la única propiedad de la emulsión que se relaciona con el tamaño promedio de gota, también puede asociarse con la estabilidad dado que se ha evidenciado que la presencia de gotas muy pequeñas experimentan un movimiento Browniano que consiste básicamente en mover espontáneamente las gotas de forma continua y no controlada en la fase continua de la emulsión, mediante la inducción de fuerzas de tipo gravitacional e interacciones entre gotas. Este movimiento puede hacer que las gotas se acerquen lo suficiente como para que empiecen a coalescer, promovien-

do así la inestabilidad de la emulsión. De esta manera, con CicloC16 se obtienen emulsiones con alta estabilidad, poco viscosas con respecto a la viscosidad del crudo original (100.000 cPs) con distribuciones bimodales polidispersas, lo que resulta favorable para los propósitos de este estudio (31-32).

En la figura 6 (a-b) se ilustra las imágenes de micrografías tomadas a las emulsiones agua/crudo-querosén (W/O) a una proporción 10/90 preparadas con NaC16 y CicloC16 obtenidas por microscopia óptica, las cuales permitieron complementar los resultados de polidispersidad de gotas obtenidos por dispersión laser. Se observa, en general una polidispersidad de gotas esféricas de diferentes tamaños. Sin embargo, existe mayor cercanía en las gotas de las emulsiones formuladas con NaC16 lo que favorece el proceso de coalescencia y corrobora su baja estabilidad con respecto a las preparadas con CicloC16.

Conclusiones

Se sintetizó una familia de tensoactivos basados en noveles sales de ácido hexadecanoico (CicloC16 y NaC16). En estas sales la naturaleza del contraíón orgánico influye marcadamente en la actividad interfacial. La sal CicloC16 permite la formulación de

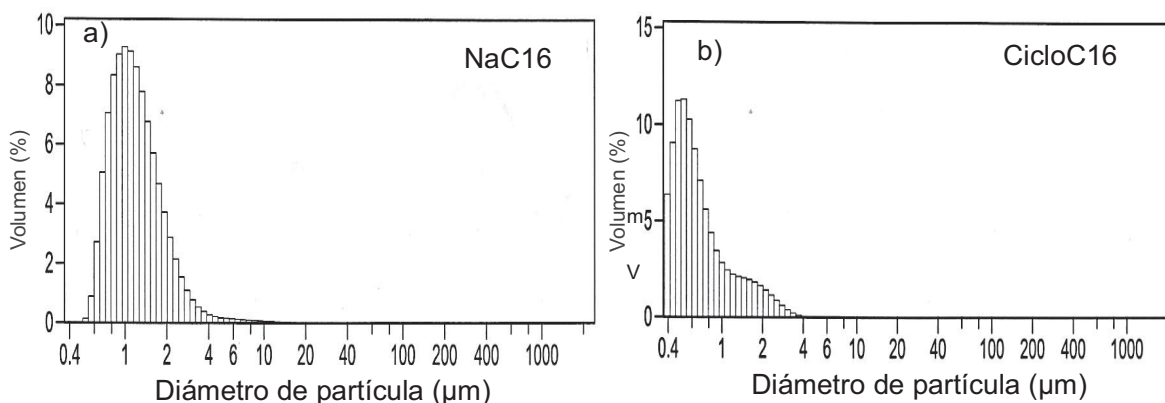


Figura 5. Histogramas de distribución de tamaño de gotas para las emulsiones agua/crudo-querosén a una proporción 10/90. a) NaC16 a 0,003 M y b) CicloC16 a 0,001M.

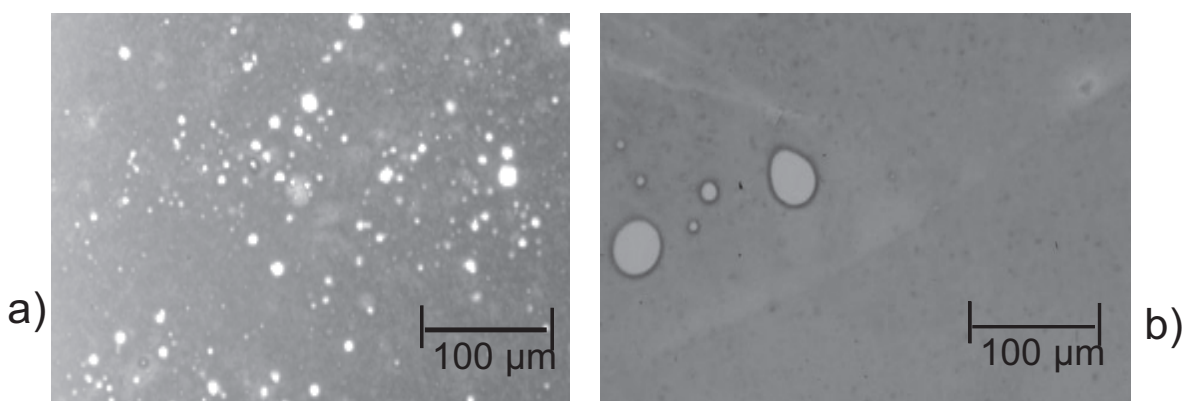


Figura 6. Micrografía de las emulsiones agua/crudo-querosén a una proporción 10/90. a) NaC16 a 0,003 M y b) CicloC16 a 0,001M.

emulsiones de agua en crudo Boscan estables, polidispersas, bimodales, de alto contenido de fase externa crudo (90%), poco viscosas con respecto a la viscosidad del crudo original y con un apropiado intervalo de diámetro promedio de tamaño de gota (8,04-43,46 μm). Estas propiedades parecen, inherentes a la composición de la sal, se generan por la combinación de diferentes efectos involucrados: interacciones electrostáticas, efecto hidrófobo e interacciones de Van der Waal.

Referencias bibliográficas

1. NAGAO K., YANAGITA T. *Pharmacol Res* 61: 208-212. 2010.
2. LOPEZ E. *Pharmacol Res* 61: 200-207. 2010.
3. CATALÁ Á. *Biochem Biophys Res Commun* 399: 318-323. 2010.
4. ASHRAFIZADEH S.N., KAMRAN M. *J Petrol Sci Eng* 71: 205-211. 2010.

5. ALVAREZ G., POTEAU S., ARGILLIER J.F., LANGEVIN D., SALAGER J.L. **Energ Fuel** 23 (1): 294-299. 2009.
6. MÁRQUEZ G., MARTÍN J.J., ALEJANDRE F.J., FORTES J.C., PRAT F., DAVILA J.M. **Matter Construcc** 59 (295): 79-89. 2009.
7. ZWANIKKEN J.; DE GRAAF J.; BIER M.; VAN ROIJ R. **J Phys Condensed Matter** 20 (49): 9-25. 2008.
8. CHHETRIA A. B., WATTS A. K. C., RAHMANA M. S. **Energ source part A** 31 (20): 1893-1903. 2009.
9. ABHIJIT S., KEKA O., MANDAL A., **Energ Fuel** 25 (4): 1642-1649. 2011.
10. GAO S., MORAN K., XU Z., MASLIYAH J. **Energ Fuel** 1839-1855. 2009.
11. TAHER T., AL-SAHAF A., FAHIM M.A., ELSHARKAWY A. **Disper Sci Technol** 30: 597-604. 2011.
12. PAUCHARD V., DICHARRY CH., SJOBLUM J., KOKAL S., HENDRIK CH. H., MULLER CH., AL-HAJJI A. **Energ Fuel** 23 (3): 1269-1279. 2009.
13. RAY G.B., GHOSH S., MOULIK S.P. **J Surfactants Deterg** 11(4): 342-354. 2008.
14. BIELSKA M., SOBCZYNSKA A., PROCHASKA K. **Dyes and Pig** 80: 201-205. 2009.
15. SALEHI M., JOHNSONS J., LIANG J.T. **J Surfactants Deterg** 13 (3): 243-246. 2010.
16. HAN L., YE Z., CHEN H., LUO P. **J Surfactants Deterg** 12(1), 85-90. 2009.
17. IGLAUER S., WU Y., SHULER P., TANG Y., GODDARD W. **J Petrol Sci Eng** 71: 23-29. 2010.
18. WANG B., WUB T., LIA Y., SUNB D., YANGC M.,GAOC Y., LUA F., LIA X. **Colloid Surface A** 379 (1-3):121-126. 2011.
19. NAEL N. Z. **Colloid Surface A** 125:19-25. 2007.
20. FIROOZ A. Y CHEN P. **J Colloid Interface Sci** 370 (1): 183-191. 2012.
21. TADROS TH. F. **Emulsion Sci Technol** Wiley-VCH, Slovakia. 1-326. 2009.
22. BORDES R., RBII K., GONZALEZ-PÉREZ A., FRANCESCHI-MESSANT S., PEREZ E., RICO-LATTESI. **Langmuir** 23: 7526-7530. 2007.
23. CHÁVEZ G., ARENAS G., PARRA I., LUZARDO M., BRAVO B., YSAMBERTT F. **Rev Ciencias** 1-75. 2009.
24. CHAIO-LING H., KE-HSUAN W., CHIEN-HSIANG CH., WEN-PING H.,YUH-LANG L. **Applied Surface Sci** 257(7): 2756-2763. 2011.
25. LUNKENHEIMER K., BARZYK W., HIRTE R., RUDERT R. **Langmuir**19: 6140- 6150. 2003.
26. FILIPPO C., PASQUALE S., PIER L. **J Colloid Interface Sci** 159-180. 2010.
27. FEKARCHA L., Y TAZEROUTI A. **J Surfactants Deterg** 15: 1335-1743. 2012.
28. BORDES R. These de Doctorate. Université Paul Sabatier. Toulouse III. Francia. 1-205. 2007.
29. MUSTAFINA A.R., ZAKHAROVA L.Y., ELIS-TRATOVA J.G., VORONIN M.A., SYAKAEV V.V., KONOVALOV A.I. **J Coll Interface Sci** 333: 613-618. 2009.
30. VILASAU J., SOLANS C., GOMEZ M.J., DABRIOJ., MUJIKI R., ESQUENA J., WOJCIECHOWSKI K., KUCHARSK M., WROBLEWSKI W., WARSZYNSKI P. **J of Electroanal Chem** 638: 204-211. 2010.
31. KLINKESORNA U. Y NAMATSILA Y. **Food hydrocolloids** 23 (5): 1374-1380. 2009.
32. ARAUJO A.M., SANTOS L. M., FORTUNY M.R., MELO R.C., SANTOS A.F. **Energ Fuel** 22 (5): 3450-3458. 2008.