

EMULSIONES, SURFACTANTES Y POLÍMEROS. ALGUNAS DE SUS IMPLICACIONES PARA LA CIENCIA, LA TECNOLOGÍA Y LA VIDA

María Teresa Celis

Laboratorio Polímeros y Coloides (POLYCOL), Escuela de Ingeniería Química. Universidad de Los Andes. Mérida - 5101-Venezuela

PREÁMBULO

En 1860, Thomas Graham (1805-1869), químico de origen británico, observó que sustancias como el almidón, la cola (goma), la gelatina o la ovo-albúmina, difunden en el agua con gran lentitud, en comparación con el azúcar o la sal de cocina. También observó que, de todas las sustancias mencionadas, solo el azúcar y la sal podían formar cristales a partir de sus disoluciones¹.

Graham seguiría con sus investigaciones, muchas de naturaleza empírica, y es necesario destacar que fue el primero en acuñar el término “coloide”, y lo utilizó para describir una clase de sustancias químicas, diferentes al azúcar y la sal de cocina, pero que tienen la capacidad de dispersarse en un disolvente como el agua.

Más adelante, ya en el siglo XX, la investigación exhaustiva sobre los coloides permitió sentar las bases fisicoquímicas de estos sistemas. Por ejemplo, se realizaron importantes descubrimientos sobre el tamaño y movimiento de las partículas coloidales, los cuales fueron realizados en 1906, por el físico austrohúngaro Marian Smoluchowski² (1872-1917) y el químico sueco Theodor Svedberg³ (1884-1971); éste último, ganó el Premio Nobel de Química en 1926 por sus trabajos sobre la fisicoquímica de los sistemas dispersos. Por otro lado, y en 1908, el también Premio Nobel en Física (1926) y fisicoquímico de origen francés Jean Baptiste Perrin⁴ (1870-1942), entrará a describir el equilibrio y los fenómenos de transporte en sistemas

¹ J Wisniak. Thomas Graham. I. Contributions to thermodynamics, chemistry, and the occlusion of gases. *Educ. quím.*, 24(3), 316-325, 2013.

² H Klein, D Woermann. Displacements of Brownian Particles in Terms of Marian von Smoluchowski's Heuristic Model. *Jorunal Chemical Education*. 2005, 82 (11), 1642-1644

³ M Kerker. Classics and classicists of colloid and interface science: III. The (Theodor) Svedberg. *Journal of Colloid and Interface Science*. 114, 1, 295-297 (1986)

⁴ JS Townsend. Jean Baptiste Perrin. 1870-1942. *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society*. 4, 12, 301-305 (1943).

dispersos (equilibrio de sedimentación). También en 1908, el propio Albert Einstein⁵ describe un fenómeno de interés para los sistemas coloidales, el movimiento browniano, el cual incluye el movimiento de las partículas coloidales que, al ser observadas por medio de un microscopio de alta resolución, se mueven erráticamente debido a que el medio “perturba” a las partículas que están dispersas en él. Este movimiento aleatorio (estocástico), fue denominado “movimiento browniano”, en honor del botánico inglés Robert Brown que, en 1827, observó que los granos de polen suspendidos en agua presentan un movimiento aleatorio.

Sobre las bases fisicoquímicas desarrolladas en la primera mitad del siglo XX, la definición de coloide establece que se trata de mezclas en las que partículas nanométricas, relativamente grandes, a las cuales se les denominó como “fase dispersa”, se distribuyen de manera uniforme a través de un medio que actúa como disolvente, al cual se le asignó el nombre de “fase continua” o medio de distribución⁶.

De manera similar a las disoluciones reales, se conocen coloides gaseosos, líquidos y sólidos y, a pesar de que, tanto las disoluciones como los coloides se ven a simple vista como sistemas homogéneos, a nivel microscópico, los coloides no son para nada homogéneos, se distingue perfectamente la fase dispersa de la fase continua.

En un coloide, las partículas que conforman la fase dispersa pueden ser de 10 a 1000 veces más grandes que una molécula individual. De hecho, las partículas coloidales son tan grandes que tienen diámetros de hasta 1000 nanómetros⁷, lo cual afecta la luz visible que, al pasar a través de ellos, experimentan el fenómeno de difracción denominado “efecto Tyndall”⁸.

⁵ A Einstein. Investigations on the Theory of the Brownian Movement. Dover Publications. (1956) [1926], 1-18.

⁶ JW Moore, CL Stanitski, JL Wood, JC Kotz, MD Joesten. El mundo de la química. Conceptos y aplicaciones. México. Addison Wesley Longman, 2000, p. 754-757.

⁷ IN Levine. Physical Chemistry (5th ed.). Boston: McGraw-Hill. p. 955, 2001.

⁸ RH Goldsmith. A simple Tyndall effect experiment. Journal Chemical Education, 1988, 65(7), 623.

La importancia de los coloides⁹ es significativa, muchos sistemas de la naturaleza y de la vida cotidiana son coloidales, razón por la cual su estudio tiene una importancia capital. En tal sentido, es necesario señalar que los coloides se clasifican según el estado de la fase dispersa, ya sea sólida, líquida o gaseosa, y de acuerdo a la naturaleza de la propia fase continua.

Un “sol” es un sistema coloidal cuya fase continua es un líquido o un gas y, en éste último caso, el sol pasa a denominarse “aerosol”. La neblina, tan característica en las regiones frías como los Andes, es un aerosol de fase continua gaseosa y fase dispersa líquida. El humo es un aerosol con una fase dispersa sólida o líquida; de hecho, en el humo del tabaco la fase dispersa es líquida. El esmog que contamina la atmósfera de las grandes ciudades es un aerosol cuya fase dispersa consiste en pequeñas gotas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) o sulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$, que resultan de la quema de combustibles ricos en azufre en los motores de combustión interna del parque automotor. Este aerosol, rico en sulfatos, es responsable de la lluvia ácida que tanto perjudica la salud de los habitantes de las grandes metrópolis urbanas, y la integridad de las fachadas de los edificios y de las obras de arte.

Un “gel” también es un coloide pero, en este caso, la fase continua es sólida y la fase dispersa es un líquido, como en el caso de la mantequilla. Por su parte, una espuma es un coloide en el cual tenemos una fase dispersa formada por burbujas gaseosas en una fase continua líquida o sólida. A pesar de que los diámetros de las burbujas se encuentran en el orden de los 1000 nanómetros, la distancia entre ellas es menor, por lo que las espumas son sistemas coloidales y en ellas la fase continua se encuentra en estado coloidal. Las espumas resultan para todos muy familiares, especialmente en el jabón o la espuma de afeitar y las bebidas espumantes. La piedra pómez es un caso interesante, pues se origina como una espuma de burbujas de aire dispersas en roca volcánica fundida. Por otra parte, algunas aleaciones pueden ser consideradas

⁹ T. Cosgrove (Ed.). Colloid Science: Principles, Methods and Applications. Chichester: Wiley, 2010.

coloides, donde tanto la fase continua como la fase dispersa son sólidas, como el acero.

Los sistemas coloidales se pueden clasificar, por ejemplo, de acuerdo a la naturaleza de las partículas que componen la fase dispersa. En tal sentido, tenemos dos grandes grupos, aquellos que están compuestos de moléculas individuales, es decir, partículas unimoleculares, y los que están formados por agregados moleculares, que serían partículas polimoleculares, como en el caso de los coloides de cloruro de plata u oro, que presenta dos fases. El tamaño microscópico de las partículas da lugar a una superficie interfacial muy grande, razón por la cual los efectos superficiales, por ejemplo la adsorción sobre las partículas, entran a jugar un papel preponderante y determinan las aplicaciones del sistema¹⁰.

En una disolución polimérica, como en el caso de muchas proteínas o enzimas disueltas en agua, la partícula coloidal es una única molécula, pero de un tamaño nanométrico muy grande, y el sistema presenta una sola fase. En este caso, no existen interfaces, pues el grado de solvatación de la superficie del polímero es muy alto. El tamaño de la molécula de polímero hace que su disolución mimetice a una dispersión coloidal de partículas polimoleculares; especialmente, en lo que se refiere a las propiedades fisicoquímicas, como la dispersión de la luz o la sedimentación.

Finalmente, en el campo de las dispersiones coloidales es imprescindible destacar las “emulsiones”¹¹, que vienen a ser coloides donde la fase continua y la fase dispersa son líquidas; de allí, la importancia de este tipo de coloides, que ocupa en buena medida el trabajo de investigación multidisciplinario de muchos grupos y laboratorios, tanto de universidades como del sector industrial.

En el área de la ingeniería química, la preparación de emulsiones tiene un papel crucial dentro de los procesos que se manejan. De hecho, la industria química concentra

¹⁰ JC Berg. An Introduction to Interfaces & Colloids: The Bridge to Nanoscience. London: World Scientific, 2010.

¹¹ P Becher (Ed.). Encyclopedia of Emulsion Technology. Vol. 1. New York: Marcel Dekker, 1983.

buena parte de sus acciones en procesar sustancias a fin de llevarlas hasta la forma de una emulsión.

Llegados a este punto es menester hacernos la siguiente pregunta: ¿en qué radica la importancia del estudio de las emulsiones? La respuesta comienza por señalar que en casi todos los aspectos de la vida cotidiana tenemos presente algún tipo de emulsión y es necesario conocer los procesos tecnológicos asociados a fin de mejorar cada día más.

La mayonesa, muchos aceites comestibles, los aderezos o salsas, bebidas alimenticias¹², productos de higiene y para el hogar, sólo por dar algunos ejemplos, son emulsiones que vamos a encontrar en los anaqueles de supermercados y abastos. Pero no es solo allí donde podemos encontrar emulsiones; en el campo de la industria farmacéutica aparecen bajo la forma de jarabes que son recetados para el tratamiento de diversas enfermedades. En el campo de los cosméticos, muchos productos de cuidado de la piel son emulsiones. En la agricultura, una cantidad de agroquímicos se encuentra en forma de aerosoles o emulsiones. Finalmente, en la industria petrolera, un área de desarrollo estratégico para un país como Venezuela, el campo de las emulsiones tiene un papel preponderante en la formulación de productos que le dan un alto valor agregado al petróleo, comenzando por los aceites y lubricantes, sin dejar de mencionar la Orimulsión®, un producto “*made in Venezuela*” desarrollado en buena medida aquí en la Universidad de Los Andes por el Laboratorio de Fenómenos Interfaciales y Recuperación del Petróleo, actualmente, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP), en el cual he desarrollado desde 1984 buena parte de mi experiencia científica; mientras que, desde el año 2005, en el Laboratorio de Polímeros y Coloides (POLYCOL), se han venido perfeccionando nuevas líneas de investigación. Ambos laboratorios son unidades de investigación reconocidas, y adscritas a la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Los Andes.

¹² B Ozturk, DJ McClements. Progress in natural emulsifiers for utilization in food emulsions. Current Opinion in Food Science. 7, 1-6 (2016).

A continuación, voy a desarrollar una breve revisión, en formato de divulgación científica¹³, sobre el área de los coloides, las emulsiones, los surfactantes y los polímeros, un campo de trabajo fascinante donde llevo treinta y cinco años ininterrumpidos adelantando proyectos de investigación junto a un nutrido grupo de colegas encabezados por el distinguido investigador Dr. Jean Louis Salager.

DE LAS EMULSIONES A LAS NANOEMULSIONES

Un soluto oleoso como el aceite comestible, se puede mezclar mecánicamente con un disolvente como el agua, para producir una emulsión de finas gotas de aceite en agua. Uno de los más conocidos ejemplos de este sistema, es la mayonesa casera. También es posible lo inverso; es decir, suspender finas gotas de agua en una fase oleosa¹⁴. En cualquiera de los dos casos, la tensión interfacial entre el agua y el aceite, a lo que se suma una gran área interfacial, implica que la emulsión tiene una gran energía de Gibbs en comparación con los componentes individuales. La energía libre de Gibbs, denominada así en honor J. Willard Gibbs (1839-1903), profesor de física y matemáticas en Yale, desde 1871 hasta 1900, a quien muchos consideran como el más notable científico que ha dado Estados Unidos, es una medida de la termodinámica del sistema, y un parámetro fundamental para comprender su fisicoquímica. Obviamente, en este caso, para poder suministrar energía de Gibbs, debe gastarse una cantidad igual de trabajo mecánico de mezclado que, para la mayonesa casera, viene de las manos de las amas casa, las cuales, con dedicación preparan día a día los alimentos a su núcleo familiar. ¡Las amas de casa son las grandes generadoras de energía Gibbs en el hogar!

Como hemos visto, en una emulsión, la fase dispersa se encuentra fragmentada en forma de gotas de un líquido disperso en otro líquido; es decir, la fase continúa. La formación de esas gotas está influenciada, entre otras variables, por la concentración

¹³ RR Contreras, A. Ferrer-Escalona. La divulgación de la ciencia en la formación de los futuros científicos. Anuario Latinoamericano de Educación Química, ALDEQ XXIII, 2007-2008, 126-131.

¹⁴ TF. Tadros. Emulsions: Formation, Stability, Industrial Applications. Berlín: GmbH, 2016.

de una sustancia que facilita esa dispersión, una sustancia química a la cual se le denomina comúnmente como surfactante. Sin embargo, también existen otras variables que juegan un papel preponderante en la formación de la emulsión¹⁵. A estas variables se las conoce como variables de formulación, y entre ellas encontramos, por ejemplo, la naturaleza de los componentes de la emulsión o sus características fisicoquímicas. Estas últimas, junto con el protocolo del proceso de emulsión y las características de mezclado, definen las distribuciones del tamaño de gota de la emulsión¹⁶.

En los últimos lustros, se han encontrado sistemas dispersos de dos líquidos inmiscibles entre sí, con tamaño de gota submicrométrico (de 20 nm a 500 nm) denominados nano-emulsiones, los cuales poseen propiedades interesantes para aplicaciones que van desde usos médicos hasta industriales; de allí el interés de los investigadores tanto de sector académico como del sector industrial¹⁷.

Los métodos de obtención de nano-emulsiones¹⁸ han sido estudiados utilizando diferentes tipos de mezclas de fase oleosa, de surfactantes, y de diferentes modificaciones de los procesos de emulsión, ya sea de alta o de baja energía. Se han realizado investigaciones sobre la dependencia entre el tipo de fases existentes cuando se lleva a cabo el proceso de emulsión y el orden de adición de los componentes; sobre el tamaño de las gotas y la estabilidad de diferentes sistemas de emulsiones producidas, siguiendo el método de baja energía¹⁹.

Aquí, en la Universidad de Los Andes, podemos señalar como un ejemplo interesante la formulación de una crema dermocosmética a base de una emulsión con tamaño de gota submicrométrico, aceite en agua (O/W), preparada por un método de baja energía,

¹⁵ P Becher. Emulsions: Theory and Practice, Reprint. New York: R. Krieger: Huntington, 1960.

¹⁶ (a) MT Celis. Studies of the Initial Conditions in Emulsion Polymerization Reactors, Ph.D. Dissertation, University of South Florida, USA, 2000.

¹⁷ M Chappat. Some applications of emulsions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 91, 3, 57-77 (1994).

¹⁸ Y Singh, JG Meher, K Raval, FA Khan, M Chaurasia, NK. Jain, MK. Chourasia. Nanoemulsion: Concepts, development and applications in drug delivery. Journal of Controlled Release. 252, 28-49 (2017).

¹⁹ A Forgiarini, J Esquena; C González, C Solans. Studies of the relation between phase behavior and emulsification methods with nanoemulsion formation. Progress in Colloid and Polymer Science. 115, 36-39 (2000).

donde se optimizaron una serie de parámetros fisicoquímicos, produciendo una emulsión de distribución monodispersa, aplicable para el tratamiento de la celulitis²⁰.

Ya se obtuvo una patente sobre emulsiones finas (nanométricas) de aceite en agua con aplicaciones tópicas, las cuales pueden ser utilizadas para la limpieza del cutis, maquillaje y cuidado de la piel, cabello, pestañas, uñas, y mucosas²¹.

Las nanoemulsiones de aceite en agua tienen una gran variedad de aplicaciones y, en el laboratorio FIRP, se ha llegado a la encapsulación de triglicéridos (aceite de soya) para obtener emulsiones de uso parenteral²². Esta tecnología tiene un interesante campo de aplicación en la encapsulación de sabores, y el caso emblemático es el bien conocido aceite de hígado de bacalao, que posee un sabor poco atractivo. Este procedimiento se utiliza también en la liberación controlada de fármacos, pues permite transportarlos al interior del organismo y liberarlos de manera controlada. Y, por otra parte, tiene un interesante uso en el área de la administración de medicamentos por vía intravenosa y transdérmica.

Se pueden también encapsular aceites esenciales y vegetales, un trabajo en el cual hemos venido incursionando desde el Laboratorio POLYCOL. Estos aceites esenciales tienen diversas aplicaciones en el campo farmacéutico e industrial y, en el caso venezolano, la rica fitoquímica de sus plantas es un aliciente para la investigación. Es importante señalar, que este tipo de procedimiento puede servir como medio de reacción para generar nuevos materiales importantes en áreas como los polímeros, las cerámicas, los catalizadores, entre otras.

²⁰ J Rodríguez. Formulación de una emulsión submicrométrica cosmética para el tratamiento de la celulitis. Tesis de Maestría. Universidad de Los Andes. Mérida Venezuela, 2004.

²¹ O Aubrun, C Guiramand. Emulsión fina de aceite en agua. Oficina Española de Patentes y Marcas. Madrid España. Fecha de presentación 24/05/2005. Fecha de publicación de la solicitud 18/01/2006. Número de publicación: 2 285 656, 2005.

²² Bullón, J.; Molina J.; Márquez, R.; Véjar, F.; Scorza, C.; Forgiarini, A., Nanoemulsión de aceites triglicéridos para uso parenteral mediante un método de baja energía Revista Técnica Ingeniería Universidad del Zulia. 30, 428-436 (2007).

En resumen, las nanoemulsiones pueden tener muchas aplicaciones tanto en la industria química, farmacéutica, cosmética, alimenticia, entre otras. En consecuencia, es muy importante que se continúe su estudio, a fin de llegar a formular productos de mejor calidad y a menores costos.

LOS SURFACTANTES

La formación de una emulsión tiene un costo energético valorado en términos de la energía de Gibbs, razón por la cual lo ideal es buscar un aditivo que permita disminuir este costo y mejorar el proceso de dispersión. La adición de una sustancia que funcione como un agente de superficie activo (un surfactante), por ejemplo un jabón o un detergente o cualquier otra molécula con un extremo polar y otro apolar, disminuye considerablemente la tensión interfacial; y, por lo tanto, reduce la energía de Gibbs requerida para alcanzar la formación de la emulsión. ¡En esto consiste la genialidad del uso de surfactantes en el área de las emulsiones!

Un surfactante, es una sustancia química que, en razón de su particular estructura molecular, manifiesta una doble afinidad, tanto por las sustancias polares (como el agua) como por las apolares (los aceites); es decir, es una sustancia anfifílica²³. En la estructura del surfactante encontramos una parte hidrofílica, o sea, afín al agua y las sustancias polares, y otra parte lipofílica, esto es, que tiene afinidad por lípidos (grasas o aceites) y las sustancias apolares. En consecuencia, los surfactantes logran adsorberse en la interface agua/aceite de una emulsión y modificarla, por ejemplo, interfiriendo con los enlaces puente de hidrógeno.

De manera general, el grupo polar contiene heteroátomos del grupo principal de la tabla periódica, tales como el oxígeno de los carboxilatos, alcoholes, éteres; el azufre de sulfones o sulfatos; el nitrógeno de las aminas y amidas o el fósforo de los fosfatos y fosfitos. Todos ellos, conforman un conjunto de grupos funcionales solubles en solventes polares que poseen una química muy extendida.

²³ RJ Farn. Chemistry and Technology of Surfactants. Oxford: Blackwell Publishing Ltd., 2006.

Por otro lado, la parte apolar del surfactante es, en la mayoría de los casos, una cadena de hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático, que se caracterizan por ser solubles en solventes no polares.

Los surfactantes se pueden clasificar según su estructura molecular o según la forma en que se disocian en la fase acuosa²⁴. De acuerdo a esto, los “surfactantes aniónicos”, se disocian en un anión anfifílico y un catión. Por su parte, los “surfactantes catiónicos”, se disocian en un catión anfifílico y un anión, generalmente un halogenuro. Los “surfactante anfóteros”, poseen dos grupos funcionales, uno aniónico y otro catiónico; de modo que, en la mayoría de los casos, es el pH quien determina quien predomina, obviamente aniónico a pH alcalino y catiónico a pH ácido. También se cuenta con “surfactantes no-iónicos”, los cuales no se ionizan en disolución acuosa, a causa de que su parte hidrofílica está formada por grupos polares no ionizables como los alcoholes, fenoles, éteres o amidas. Finalmente, tenemos los “surfactantes poliméricos”, que se producen asociando estructuras polimerizadas del tipo hidrofílico o lipofílico en forma de bloques o de injertos.

Los surfactantes, debido a su carácter anfifílico, tienen la propiedad de adsorberse en la interface gas/líquido, sólido/líquido o líquido/líquido y, para satisfacer su afinidad, ubicarán el grupo hidrofílico en la fase acuosa; y, el grupo hidrofóbico, en el lado oleico. Este fenómeno espontáneo de desplazamiento del surfactante, desde el seno del líquido hasta la interface, es una “adsorción”, que produce la reducción de la tensión interfacial o superficial, un proceso favorable a la energía de Gibbs. En tal sentido, estas sustancias también se conocen como “tensoactivas”²⁵.

Una característica resaltante de los surfactantes es la posibilidad de asociarse en estructuras masivas organizadas denominadas “micelas”. En ellas, el grupo que no tiene afinidad por el solvente, se aleja o sustrae de éste. Las micelas se forman por encima de una cierta concentración, llamada “concentración micelar crítica” (CMC)²⁶ y,

²⁴ JL Salager. Surfactantes tipos y usos. Mérida: Cuaderno FIRP S300-A , 2002.

²⁵ JL Salager. Surfactantes en solución acuosa. Mérida: Cuaderno FIRP S201-A, 1993.

²⁶ M Rosen. Surfactants and Interfacial Phenomena. New York: Wiley, 1978.

una vez formada, el interior de la micela será una región exclusiva para aquellas sustancias que son incompatibles con el disolvente, las cuales pueden entrar espontáneamente en un proceso de solubilización²⁷.

Las aplicaciones de los surfactantes se extienden por un gran número de áreas, tantas como son las aplicaciones de las emulsiones²⁸. De esta manera, tenemos surfactantes con aplicaciones agroindustriales y en la industria de alimentos, en la minería, la industria de la pulpa y el papel, el área de la higiene y la limpieza o en la industria petrolera, solo por mencionar algunas áreas específicas.

Por ejemplo, en la agricultura²⁹ los insecticidas, herbicidas, plaguicidas y fungicidas, se aplican bajo la forma de aerosoles o espumas que se forman dispersando el agroquímico en una emulsión donde se utiliza un surfactante.

En la industria de alimentos³⁰ se destaca la emblemática elaboración de las mayonesas y otras salsas, así como otras muchas mezclas alimenticias donde los surfactantes permiten homogenizar los sistemas lípido/agua.

En la minería³¹, los conocidos procesos de flotación, a través del cual se separan la mena de la ganga, utilizan surfactantes que permiten recuperar minerales nativos (sulfuros) de oro, plata, cobre, hierro cinc, titanio, plomo, entre otros, que luego son procesados para obtener el metal puro.

En la industria de pulpa y papel³², se requiere degradar la lignina para obtener la materia prima útil. En general, este polímero es degradado en un medio fuertemente alcalino, para finalmente solubilizarlo mediante la formación de nuevas sustancias que, a final de cuentas, son también surfactantes.

²⁷ P Sherman. General properties of emulsions and their constituents. In Emulsion Science; P Sherman (Ed.); Academic Press Inc.: New York, 153-163, 1968.

²⁸ JL Salager. El mundo de los surfactantes. Mérida: Cuaderno FIRP S311-A, 1992.

²⁹ T Tadros. Surfactants in Agrochemicals (Surfactants science series, 54). New York: Marcel Dekker, 1995.

³⁰ GL Hasenhuettl, RW Hartel (Eds.). Food Emulsifiers and Their Applications. New York: Springer, 2008.

³¹ P Somasundaran. Reagents in Mineral Technology (Surfactants science series, 27). New York: Marcel Dekker, 1988.

³² D Myers. Surfactant Science and Technology. Hoboken. New Jersey: Wiley, 2006.

En el área de la higiene, la limpieza y otros productos de consumo³³, el uso de jabones y detergentes constituye la columna vertebral. Se trata de surfactantes como los clásicos palmitato de potasio y palmitato de trietanolamónio, producidos por saponificación de grasas de origen natural, cuya acción limpiadora se basa en la capacidad para emulsionar y atrapar las moléculas grasosas que normalmente causan el sucio. Los detergentes, fundamentalmente de origen sintético, se basan en tensoactivos como los alquilbencenosulfonatos (ABS), etoxilatos, etoxisulfatos y sulfatos de alcohol, etoxilatos de nonilfenol, la mayoría surfactantes de naturaleza aniónica que forman parte de las formulaciones de los detergentes para lavar ropa y para otros usos de la higiene del hogar o la industria. Algunos tensoactivos catiónicos, como el cloruro de hexadeciltrimetilamónio, si bien no son buenos detergentes, tienen una notable capacidad germicida y se usan como agentes limpiadores en la industria de alimentos y lácteos.

El mercado de jabones y detergentes es muy importante para la industria de surfactantes; solo por tener una referencia cercana, en Argentina se produjeron para el 2016, 67.502 toneladas de jabón de tocador y jabones de lavar (líquido y en panelas), y 765.823 toneladas de detergentes en polvo, líquidos y de uso industrial; limpiadores abrasivos o no-abrasivos, y limpiadores líquidos³⁴.

En el área de la industria petrolera³⁵, las aplicaciones de los surfactantes comienzan por los lodos de perforación, una mezcla compleja de agua, aceite, arcillas, surfactantes, y polímeros, entre otros materiales, que lubrican y ayudan a medida que se avanza en la perforación de un pozo petrolero. La estimulación y recuperación de pozos es otra área de interés, especialmente cuando se quiere aumentar el rendimiento de los yacimientos, esto se lleva a cabo inyectando literalmente una emulsión, un surfactante o, en algunos casos, una mezcla de naturaleza ácida, que va a interactuar

³³ J Falbe. *Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Application*. Berlin: Springer-Verlag, 1987.

³⁴ Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2018, *Estadísticas de Productos Industriales Diciembre 2017*. Buenos Aires: Dirección Nacional de Estadísticas y Precios de la Producción y el Comercio.

³⁵ LL Schramm. *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

con el perfil rocoso o con el petróleo remanente en el yacimiento. Finalmente, este petróleo será recuperado como una mezcla compleja y emulsionada que estará sometida a un tratamiento posterior. La Orimulsión® merece un capítulo aparte por el interés y por la participación de la ULA y del laboratorio FIRP en su creación; sin embargo, resumiendo podemos señalar que se trata de una mezcla basada en el bitumen de la faja petrolífera del Orinoco, al cual se agrega agua y un surfactante, que genera una emulsión con la cual se puede manejar este tipo de petróleo extrapesado.

En este momento, aprovecho para señalar una aplicación de los surfactante en el área medioambiental³⁶, especialmente en el caso de los derrames petroleros en el mar. En este campo he venido incursionando desde hace un lustro, desarrollando un surfactante de origen natural destinado a combatir este tipo de contaminación. Las tristemente conocidas “mareas negras”, producidas como consecuencia de los derrames petroleros, son responsables de enormes daños a los ecosistemas marinos, a la fauna y en general al medioambiente. Un ejemplo emblemático lo tenemos en el desastre de la plataforma petrolera “deepwater horizon” (Horizonte profundo), que ocurrió el 20 de abril de 2010, y que generó un derrame de 4,9 millones barriles de petróleo, que afectó 176.100 km² del Golfo de México³⁷. En estos casos, el procedimiento ideal consiste en reducir la capa de hidrocarburo liberado al mar, evitando su expansión y llevándola a una forma que se pueda manejar con miras a su recolección. Si se coloca alrededor del derrame una capa de surfactante, que tenga una tensión superficial más baja, se puede producir la contracción de la capa de hidrocarburo que, al final, permitirá que el proceso de descontaminación sea más fácil para las cuadrillas especializadas en la limpieza o recolección de este material. La otra alternativa es, producir la dispersión del hidrocarburo en finas gotas para que al final sea biodegradado. Este procedimiento se puede llevar a cabo utilizando también un surfactante que, obviamente, debe ser inocuo al medioambiente y biodegradable, a fin de que no sea peor el remedio que la enfermedad.

³⁶ LN. Britton. Surfactants and the environment. Journal of Surfactants and Detergents. 1, 1, 109-117 (1998).

³⁷ LA Eargle, A Esmail. Black Beaches and Bayous: The BP Deepwater Horizon Oil Spill Disaster. Lanham, Maryland: University Press, 2012.

En ambos casos, la clave para atender las emergencias es un buen surfactante, que podría ser un biopolímero; por ejemplo, un polisacárido de origen natural que, adicionalmente, cumple con los postulados de la química verde³⁸. Este tipo de materiales se obtiene mayoritariamente de plantas, y son ampliamente usados en tecnología de emulsiones para varios propósitos; tales como, mejorar la textura y estabilidad, retardar la sedimentación de partículas sólidas y la agregación de las partículas dispersadas³⁹. A pesar de que ellos no son propiamente agentes emulsionantes, los polisacáridos se consideran como estabilizantes, puesto que mejoran la estabilidad de sistemas que contienen agua y aceite. Sin embargo, varias investigaciones han llegado a la conclusión de que tienen propiedades emulsionantes debido a que son moléculas anfifílicas con afinidad polar/apolar. Esta característica es especialmente importante en polisacáridos complejos, en cuya estructura aparece un grupo hidrofílico formado por los azúcares; y, la parte lipofílica, conformada por las cadenas de proteínas. En consecuencia, utilizando estas macromoléculas, la tensión interfacial se reduce y por lo tanto se comporta como un agente emulsionante⁴⁰. Como ejemplo de este tipo de materiales tenemos algunas resinas como la goma arábiga, extraída del árbol de acacia, la guar (o goma guaran), obtenida de la *Cyamopsis tetragonoloba*, una planta leguminosa, y la goma fenugreek, extraída de la *Trigonella foenum-graecum*, también conocida como fenogreco, una planta perteneciente a la familia de las fabáceas. Las tres gomas poseen propiedades emulsionantes⁴¹.

³⁸ Contreras RR. Química verde. Caracas: Fondo Editorial OPSU, 2018.

³⁹ (a) A Lips, IJ Campbell, EG Pelon, Aggregation Mechanisms in Food Colloids and the Role of Biopolymers in Food Polymers, Gels and Colloids. E. Dickinson (Ed.), London: Royal Society of Chemistry., Paston Press, pp. 1-2, 1991.

(b) E Dickinson, G Stainsby. Colloids in Food. London: Applied Science, 1982.

⁴⁰ K Holmberg, B Jhonsson, B Kronberg, B Lindman. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. John Wiley & Sons, Ltd. Chap. 12 Surface Active Polymers, 261-276, 2002.

⁴¹ (a) E Dickinson, DJ Elverson, BS Murray. On the film forming and emulsion-stabilizing properties of gum arabic: dilution and flocculation aspects. Food Hydrocolloids 2, 101-114, 1989.

(b) E Dickinson, B Murray, G Stainsby, DMW Anderson. Surface activity and emulsifying behaviour of some Acacia gums. Food Hydrocolloids 2, 477-490, 1988.

(c) D Reichman, N Garti. Galactomannans as emulsifiers. In Food Polymers, Gels and Colloids, E Dickinson (Ed.). Cambridge: Royal Society of Chemistry, pp 549-557, 1990.

(d) D Reichman, N Garti. Interaction of galactomannans with ethoxylated sorbitan esters surface tension and viscosity effects, In Gums and Stabilizers for the Food Industry, Vol. 5. GO Phillips, DJ Wedlock, PA Williams (Eds). Oxford: IRL Press, pp 441-446, 1990.

Existen muchos otros polisacáridos que están en estudio; por ejemplo, el extraído a partir del cactus *Opuntia ficus-indica*, la tuna o nopal oriundo de México. Este es un polisacárido anicónico, el cual posee una estructura ramificada con proporciones de arabinosa, xilosa, galactosa y ácido galacturónico⁴².

En mis estudios posdoctorales, en la Universidad of South Florida – EE.UU., tuve la oportunidad de estudiar el mucílago del nopal; es decir, su goma, el cual tiene tres diferentes fracciones solubles en agua. La fracción-GE con propiedades gelificantes y que contiene pectinas, la fracción-NE, con propiedades no gelificantes, y el mucílago combinado, el cual contiene propiedades gelificantes y no gelificantes.

Esta investigación me permitió estudiar sistemáticamente las tres fracciones del mucílago del nopal en la formulación de emulsiones aceite en agua (O/W) y su efecto sobre las propiedades de las mismas (tamaño de gota y estabilidad). Los resultados de la investigación son prometedores, pues se puede producir un agente tensoactivo económico y en grandes cantidades, el cual puede ser utilizado para el control y manejo de derrames de petróleo en el Golfo de México, el cual es afectado no solo por las consecuencias del propio desastre de la plataforma “deepwater horizon”, sino que con mucha frecuencia por derrames a causa de la intensa actividad de extracción y transporte de petróleo. Esto ubica la investigación en la perspectiva de la protección de la fauna marina y el medioambiente acuático de esta región. Adicionalmente, este surfactante tiene aplicaciones en el área de alimentos, cosméticos, la purificación de aguas, solo por citar algunas de sus excelentes posibilidades.

DE LAS EMULSIONES A LOS POLÍMEROS

En la actualidad, se puede apreciar la gran diversidad de aplicaciones de los productos químicos y, especialmente, de los polímeros. En cualquier sala, recibidor, o habitación

(e) D Reichman, N Garti. Hydrocolloids as food emulsifiers. Food Structure, 12, 411-426,1993.

(f) N Garti, D Reichman. Surface properties and emulsification activity of galactomannans. Food Hydrocolloids. 8, 155-173,1994.

⁴² (a) B Matsuhira, L Lill, C Saenz, C Urzua, O Zarate. Chemical characterization of the mucilage from fruits of *Opuntia ficus indica*. Carbohydrate Polymer 63, 263-267, 2006.

(b) F Goycoolea, A Cardenas. Pectins from *Opuntia* spp.: a short review. Journal of the Professional Association for Cactus Development 5, 17-29, 2003.

de un hogar común, se puede observar la presencia de algún tipo de polímero, desde las cortinas de poliéster, ganchos de nylon, dispositivos eléctricos con carcasas de urea-formaldehído o fenol-formaldehído, pinturas de emulsión de copolímeros de acrílico o acetato de vinilo, sillas de polipropileno, colchones o cojines rellenos de una espuma de poliuretano, sillones y otros muebles tapizados con nylon o un vinilo que simula piel, y un sin número de otros objetos de la vida cotidiana.

La industria de los polímeros, dentro de la industria química, tiene una importancia estratégica y es un foco de atracción, no solo por las aplicaciones propiamente, sino por el esfuerzo que se hace actualmente en el diseño de polímeros que sean biodegradables. Ahora bien, el campo de los polímeros no se puede visualizar sin la participación de las emulsiones y los surfactantes, que tienen un papel protagónico en la producción de una gran variedad de polímeros que van, desde el popular PVC, pasando por el poliestireno, el metilmetacrilato, compuestos acrílicos y un largo etcétera. En este sentido, la polimerización en emulsión es uno de los procesos más importantes, en virtud de que genera una gama de polímeros con diferentes propiedades y aplicaciones. El proceso de polimerización comienza a partir de una emulsión líquido/líquido, en cuya formulación incide, el tamaño y distribución de las gotas que, a final de cuentas, es determinante para el tamaño de las partículas del polímero, y define sus propiedades fisicoquímicas y, por lo tanto, sus aplicaciones.

Este tipo de polimerización se lleva a cabo mediante un proceso que involucra radicales libres⁴³ y en un sistema de reacción heterogéneo, dando lugar a una dispersión de partículas sólidas del polímero (de rango nanométrico), en una fase acuosa denominada látex. Un procedimiento que incluye agua, el monómero, el surfactante y el iniciador (catalizador) hidrosoluble. La polimerización se inicia con la emulsión, que depende de la formulación del sistema, de las variables flujo-mecánicas y del protocolo de emulsión⁴⁴. Aquí, el monómero es añadido a la fase

⁴³ HF Hernandez, Klaus Tauer. Radical Desorption Kinetics in Emulsion Polymerization. 1. Theory and Simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47, 9795-9811.

⁴⁴ (a) JL Salager. Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del arte. Parte A. Introducción y conceptos de formulación química". Mérida. Cuaderno FIRP S747-A, 1999.

acuosa que contiene el surfactante y, mediante agitación, se obtiene la emulsión surfactante/agua/monómero. En esta etapa, el surfactante es crucial, pues forma micelas sobre la superficie del monómero, lo cual implica la generación de las gotas que se van a dispersar en el disolvente; así mismo, el surfactante debe ser tal que el monómero tenga muy poca solubilidad en dichas micelas⁴⁵. En la siguiente etapa se adiciona el iniciador o catalizador, que será el responsable de comenzar la reacción de polimerización. El polímero se va acumulando en forma de partículas que, mediante diferentes mecanismos de nucleación, van creciendo a expensas de la concentración del monómero, y la reacción termina cuando no hay más monómero disponible en disolución⁴⁶.

El tamaño de gota de la emulsión y el tamaño de partícula del polímero puede ser estudiado por métodos espectroscópicos y, en tal sentido, es menester mencionar que en la Tesis Doctoral que pude desarrollar en la Universidad South Florida, Tampa, EE.UU., bajo la dirección del Dr. Luis García Rubio, se realizó una propuesta metodológica y un programa computacional que utiliza los datos obtenidos a partir de los estudios de espectroscopia de ultravioleta y visible, en todo el rango, para determinar tamaños de gota y partículas con excelentes resultados⁴⁷. Este método es

(b) JL Salager. Formulación HLB, PIT y R de Winsor. Mérida: Cuaderno FIRP 210, 1992. JL Salager. Formulation Concepts for the Emulsion Maker. In: Pharmaceutical Emulsions; Nielloud, F; Marti-Mestres, G. (Eds); Chap. 2. New York: Marcel Dekker, 2000

(c) SE. Salager, EC. Tyrode, MT Celis, JL Salage. Influence of the Stirrer Initial Position on Emulsion Morphology. Making Use of the Local Water-to-Oil Ratio Concept for Formulation Engineering Purpose. Industrial & Engineering Chemistry Research, 40, 4808, 2001.

⁴⁵ RG Gilbert. Emulsion Polymerization. New York: Academic Press, 1995

⁴⁶ (a) AM van Herk. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation. New York. Wiley, 2013.

(b) J Gbrodnyan. Emulsion particle size III. Particle size distributions determined by various growth mechanisms. Journal of Colloid Science. 15, 6, 573-577 (1960).

(c) PJ Feeney, RG Gilbert, DH Napper. Coagulative nucleation and particle size distributions in emulsion polymerization. Macromolecules. 17, 2520, 1984.

⁴⁷ (a) MT Celis, LH Garcia-Rubio. Systematic Spectroscopy Study for Characterization of Emulsions. Journal of Dispersion Science and Technology. 29 (1/3), 20-26, 2008

MT Celis, A Forgiarini, MI Briceño, LH Garcia-Rubio. Spectroscopy measurements for determination of polymer particle size distribution. Journal of Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 331, 91-96, 2008.

(b) MT Celis, A Forgiarini, L Marquez, LH García-Rubio. Influence of formulation on characterization of emulsions from transmission spectra” Paper 0129, Proceeding at World Congress on Emulsions, Lyon, France, 12-14 October 2010.

único a nivel internacional y sus resultados se han reflejado en numerosas publicaciones y ha sido probado en numerosas empresas. Por otro lado, este sistema se puede emplear en la caracterización por tamaño de partícula de otras matrices desde el agua, pasando por la sangre y otras dispersiones de interés médico, biológico y farmacéutico.

Volviendo al proceso de polimerización en emulsión, es fácil concluir que la selección de los componentes influye directamente sobre la reacción y, por lo tanto, sobre las propiedades finales del polímero. Generalmente, la fase continua es agua; sin embargo, a bajas temperaturas, se utilizan mezclas de agua y alcoholes. Adicionalmente, el monómero debe ser poco soluble en esta fase y, por el contrario, el iniciador debe ser muy soluble en esta fase, pero insoluble en el monómero. Para seleccionar el surfactante, se deben tomar en cuenta dos principios fundamentales. En primer lugar, que posea buena solubilidad a la temperatura de polimerización y, por otra parte, que provea buena estabilidad al látex. Los surfactantes que se usan comúnmente son de naturaleza aniónica, similar a los carboxilatos de los jabones, los alquilbencenos sulfonatos de los detergentes en polvo, los sulfatos de los agentes espumantes o los xantalos de los agentes colectores para flotación de minerales⁴⁸. Las mezclas de surfactantes aniónicos/no-iónicos mejoran la velocidad de reacción y la estabilidad del producto final. Los surfactantes catiónicos no son muy utilizados, debido a que el látex obtenido no es suficientemente estable.

Es importante señalar que en Venezuela, el Laboratorio Polímeros y Coloides (POLYCOL) de la Universidad de Los Andes, es pionero en el estudio y manejo de la polimerización en emulsión, y de caracterización de sistemas dispersos. Se han diseñado y probado procedimientos para obtener poliestireno, polimetilmetacrilato y el

(c) MT Celis, LH García-Rubio. Interpretación Espectral de Dispersiones Líquido-Líquido usando Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis). Revista Ciencia e Ingeniería. 29 (1), 27-34, 2008.

⁴⁸ (a) Ch-S Chern. Principles and Applications of Emulsion Polymerization. New York: Wiley, 2008.

(b) V Mittal (Ed.). Polymer Nanocomposites by Emulsion and Suspension Polymerization. Cambridge: RSC Publishing.

(c) VI Eliseeva, SS Ivanchev, SI Kuchanov, AV Lebedev. Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry. New York: Springer, 1981.

copolímero de ambos, tres materiales que tienen mucho interés por sus aplicaciones en la fabricación de pinturas, tóner, o microchips, entre otros.

PERPECTIVAS

La investigación en el campo de los polímeros, los surfactantes y las emulsiones tiene una importancia estratégica para el desarrollo de la industria y para la mejora de la calidad de vida. Especialmente, en los campos de la medicina y la farmacia, tiene un impacto que estamos comenzando a visualizar con nuevos procedimientos y medicamentos, y la industria de alimentos siempre será un protagonista en las aplicaciones de estos materiales, como es el caso de la industria de productos lácteos. En este sentido, y aprovechando la experiencia académica que he podido acumular, tenemos la intención de llevar a la práctica este conocimiento en el área de la industria de los alimentos y derivados lácteos, con un proyecto que, si la circunstancia país lo permite, llevará por nombre "Lácteos La Magdalena", basado en la producción de los Fundos "Agua Clara", "Los Ángeles" y el "Manantial", los cuales se derivan de la antigua "Hacienda La Magdalena", ubicados en la Parroquia "Eloy Paredes" del Municipio "Arzobispo Chacón" del Estado Mérida, lugar donde por décadas, la familia Celis ha venido trabajando en el sector de la ganadería y la agricultura.

CONCLUSIÓN

Las emulsiones constituyen una de las mejores formas de manejar las sustancias químicas, que tienen un particular interés en el ámbito de la industria química. Áreas como la industria de alimentos, farmacéutica y agroquímica, la petroquímica, de los polímeros y lubricantes, la industria de pinturas y pigmentos, solo por mencionar algunos, se ven directamente beneficiadas por los avances en el campo de la investigación de los surfactantes y las emulsiones que son capaces de formar. En tal sentido, el desarrollo de nuevos surfactantes; por ejemplo, aquellos derivados de materias primas que se encuentran en plantas, como del citado mucílago del nopal,

constituyen un esfuerzo importantísimo que se enmarca dentro del séptimo principio de la química verde. Por otra parte, el desarrollo de surfactantes y polímeros biodegradables, constituyen nuevas metas dentro del paradigma del desarrollo sostenible. Por otro lado, quedan muchas aplicaciones de los surfactantes y de las emulsiones que pueden ser estudiadas, y métodos ya reportados que pueden ser revisados y mejorados, en tal sentido; laboratorios como el FIRP, y POLYCOL, vienen jugando un importante papel en el desarrollo del área, pero en la actual situación del país, no podemos predecir hasta dónde podremos llegar en la investigación y el desarrollo de la fascinante área de las emulsiones, los surfactantes y los polímeros.

Agradecimientos

De manera devota agradezco la fortaleza que me ha dado Dios en todo momento. Para Él, mi infinito amor.

A la Virgen, por su paciencia de Madre, por oír mis lágrimas y mis penas. Y, por arroparme en su manto.

A mis abuelos. Luis Alberto, Ana Teresa, José María y Manguena por haber fijado el camino de mi vida!

A mí querido ángel. Hijo, siento tu presencia cada día. Para ti, este triunfo! Te lo dedico con todo mi ser!

A mi esposo. Mi compañero de toda la vida. David, tu estímulo, paciencia y protección ha sido la clave para escalar cada peldaño de mi vida

A mis queridas nietas, Rossana e Isabella, carne de mi hijo, por ser la fuerza para seguir luchando!

A mis padres, Oswaldo y Manena que me enseñaron que nada se puede alcanzar sin el trabajo honesto y tesonero del día a día.

A mis hermanos, José Oswaldo, Gisela y Héctor porque Dios nos ha unido con lazos que tan sólo Él podrá disolver.

A mis sobrinos, María Teresa, María Magdalena, Andrea Valentina, María Paola, José Andrés y Héctor Augusto por acompañarme y por manifestarme un cariño incondicional!

A mis tíos, por su gran apoyo y compromiso hacia nuestras familias!

A mis primos, generación de empuje y de valores humanos.

A mis amigos, por oírme y atenderme sobretodo en los momentos tan cruciales que me han tocado vivir!

A mis colegas, por compartir intensas y satisfactorias horas de debates académicos fructíferos!

A Patricia, hermana de la vida por su apoyo incondicional en todo momento.

A mis estudiantes de pregrado, postgrado y doctorado por tomar el testigo del conocimiento

A la Universidad de Los Andes, a Mérida y a Venezuela, porque me han inspirado para servirles con honra.

A la Academia de Mérida, Corporación digna y única, por este honor imborrable y imperecedero, al haberme acogido en su seno.