Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riiit.com.mx

Dispersantes oligoméricos basados en copolímeros de ácidos maleámicos

Oligomeric dispersants based on maleamic acid copolymers

García-Zamora, M., Pérez-Camacho, O.*, Flores-Guerrero, M., Córdova-Alonso, M. T., Estrada-Ramírez, A. N., Comparán-Padilla, V. E., Cadenas-Pliego, G.

Departamento de Síntesis de Polímeros; Centro de Investigación en Química Aplicada; C.P. 25293, Saltillo, Coahuila.
e-mail: odilia.perez@ciqa.edu.mx

Innovación tecnológica: Obtención de dispersantes oligoméricos de bajo costo.

Área de aplicación industrial: Industrias de agroquímicos y alimenticia, para dispersión y aplicación de fertilizantes y plaguicidas, en agua o disolventes amigables con el medio ambiente.

Recibido: 04 marzo 2016.
Aceptado: 30 abril 2016.

Abstract

This work concerns to the preparation of polymeric dispersants based on maleamic acid copolymers and co-monomers of acrylamide, N, N-methylen-*bis*-acrylamide, and itaconic acid. Maleamic acids and the above co-monomers are friendly materials with the environment, compatible with hydrophilic species and miscible or compatible with hydrophobic compounds such as paraffins or oils. Maleamic acid copolymers were synthesized by free radical polymerization and characterized by standard spectroscopic techniques, NMR, IR and GPC. Surface properties were determined in diluted solutions of the copolymers, by contact angle method, and calculations of critical micellar concentration (CMC) were obtained by dynamic light scattering. Dispersant properties of the copolymers were probed by TEM in the stabilization of copper oxide nanoparticles (CuO).

Key Words: degradable**,** maleamic acids, polymeric dispersants.

Resumen

Este trabajo trata sobre la preparación de dispersantes poliméricos basados en copolímeros de ácidos maleámicos con comonómeros de acrilamida, N,N-metilén-*bis*-acrilamida y ácido itacónico. Los ácidos maleámicos y los comonómeros mencionados son materiales amigables con el medio ambiente, compatibles con especies hidrofílicas, y miscibles o compatibles con compuestos hidrofóbicos como parafinas o aceites. Los copolímeros de ácidos maleámicos fueron sintetizados por radicales libres y caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas como RMN, IR y GPC. Sus propiedades superficiales fueron determinadas en soluciones diluidas, por el método de ángulo de contacto, y los cálculos de la concentración micelar crítica (CMC) fueron obtenidos mediante dispersión de luz. Las propiedades dispersantes de los copolímeros fueron comprobadas por TEM, en la dispersión de nanopartículas de óxido de cobre (CuO).

Palabras claves: degradable, ácidos maleámicos, dispersantes poliméricos.

I. Introducción

Los dispersantes son compuestos químicos que contienen un tensoactivo o mezcla de tensoactivos, además de otros aditivos, disueltos en un disolvente orgánico o agua. Los dispersantes pueden tener múltiples aplicaciones dependiendo de su potencial como agente emulsificante y de superficie, su estructura química, y su toxicidad entre otras. Su principal función es reducir la tensión superficial entre dos fases de diferente naturaleza, como el agua y el aceite o disolventes orgánicos, o agua y partículas sólidas (disgregando las partículas aglomeradas).[1] Existen muchas áreas de aplicación para los dispersantes, como es bien conocido en la industria alimenticia, en la formulación de agroquímicos, como fertilizantes y plaguicidas, en la fabricación de pinturas, en farmacia, como aditivos de detergentes o cosméticos, en la aplicación de inhibidores de corrosión en calentadores o torres de enfriamiento, como removedores de metales en el tratamiento de aguas residuales, etc.[2] Otro campo es en la limpieza de los mares por derrame de petróleo. La aplicación de los dispersantes en los mares, minimiza la cantidad de hidrocarburo que llega a la costa, y acelera su degradación natural.[3] Otra aplicación importante de los dispersantes es en el área de pinturas, como aditivos para la incorporación efectiva de los pigmentos, los cuales son cargas sólidas, difíciles de incorporar de forma homogénea en las mezclas. En este caso, los dispersantes tienen la función de disgregar el pigmento como partículas unitarias, manteniendo su estabilidad o al menos controlando su floculación en la mezcla.[4]

Los agentes dispersantes se han clasificado en convencionales y concentrados, donde ambos utilizan altas concentraciones de tensoactivos que no siempre pueden ser disueltos en agua, por lo que pueden contaminar el medio ambiente además de elevar su costo.

Otro tipo de dispersantes son los poliméricos basados en diferentes copolímeros, los cuales para muchas aplicaciones han mostrado mejores resultados que los dispersantes basados en moléculas pequeñas (monoméricas).[5] Por ejemplo, en la dispersión de hidrocarburos en el derrame de

petróleo en los mares, las moléculas poliméricas tienden a disgregar mejor las mezclas más viscosas.[6] De igual forma, se ha encontrado que ciertos tipos de dispersantes poliméricos pueden reducir las interacciones entre las partículas de pigmento mucho más eficientemente que los dispersantes convencionales, permitiendo un mayor contenido de sólidos en formulaciones de viscosidad similar.[7]

En el área de agroquímicos, para la aplicación de insecticidas o plaguicidas, donde es conveniente incrementar la fijación del ingrediente activo en los cultivos, el uso de dispersantes oligoméricos o poliméricos como agentes dispersantes puede mejorar la estabilidad de las formulaciones, y facilitar la fijación de la mezcla activa.[8]

En el área de nanotecnología, la dispersión y estabilización a escala nanométrica de partículas metálicas u óxidos y sales metálicas es una de las cuestiones más estudiadas, para lo que se han desarrollado diferentes métodos, entre los cuales también se han utilizado soluciones poliméricas u oligoméricas de diferentes tipos de polímeros funcionalizados y en muchos casos plantillas poliméricas de polímeros entrecruzados, los cuales son capaces de disgregar y estabilizar nanopartículas de casi todos los metales Ag, Au, Pd, Pt, Ni, CuO, ZnO, FeO, Fe_2O_3, TiO_2, etc.[7, 9]

En las patentes y artículos científicos reportados en ésta área, la síntesis de copolímeros basados en ácidos maleámicos[10] ha sido llevada a cabo a partir de anhídridos maléico, anhídrido succínico o fumárico, copolimerizados con diferentes monómeros como acrilatos y ácido acrílico, ácido aspártico, o acetato de vinilo, donde existen muy pocos reportes sobre el uso de ácido itacónico o acrilamidas como comonómeros. La mayoría de éstos reportes son patentes registradas en la década de 1990 o antes, mencionando sus usos como hidrogeles, aditivos para suelos, detergentes y combustibles, agentes humectantes, dispersantes y fluidificadores, en fertilizantes en inhibidores y microbicidas.[1,2,11]

Otro tipo de copolímeros con ácidos maleámicos, han sido obtenidos a partir de la modificación de polímeros estirénicos funcionalizados con anhídrido maléico o succínico, los cuales mediante una reacción de aminólisis pueden formar diferentes ácidos maleámicos en la cadena polimérica.[12] Estos materiales son termoplásticos, que en soluciones diluídas se comprobó que sus cadenas autoensamblan formando micelas, los cuales fueron probados como posibles emulsificadores o surfactantes poliméricos útiles en el área de cosméticos.

De los trabajos más recientes se encuentra una patente de 2004, en la cual se reporta el uso de copolímeros de ácidos maleámicos e itacónico con otros comonómeros estirénicos sustituídos, útiles en la alineación de cristales líquidos.[13]

En el presente trabajo, se sintetizaron copolímeros basados en ácidos maleámicos y diferentes comonómeros como ácido itacónico y acrilamidas, mediante polimerización radicálica clásica, los cuales fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas y superficiales. Las soluciones acuosas diluídas de los

copolímeros obtenidos, fueron probadas como dispersantes de nanopartículas metálicas de CuO, mostrando buenas propiedades de dispersión, y propiedades superficiales, las cuales fueron comprobadas por dispersión de luz dinámica (DLS), análisis de TEM, y mediciones de ángulo de contacto.

II. Materiales y equipos

El anhídrido maléico (99%), los ácidos N-4-carboxibutírico (98%), ácido, dodecilamina (98%), propilamina (99%), acrilamida (99%), *bis*-acrilamida (99%), ácido itacónico (99%) y el persulfato de potasio (99%), fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y utilizados sin posterior purificación. El metanol (grado técnico) utilizado en la síntesis de los ácidos maleámicos, fue previamente purificado. Las nanopartículas de cobre empleadas en este estudio tienen un diámetro promedio < 10 nm, y fueron obtenidas a partir de $CuCl_2$ y oleato de sodio. La caracterización química de los ácidos maleámicos y sus copolímeros se hizo en un equipo de resonancia magnética nuclear (RMN) Jeol Eclipse 300 MHz, y un equipo de infrarrojo (FTIR) Nicolet Magna 550 con muestras preparadas en pastillas de KBr. El peso molecular de los copolímeros se determinó en soluciones de tetrahidrofurano (THF) de 1mg/ml en un equipo de cromatografía de permeación en gel, Alliance 2695, con columnas empacadas (vinil-benceno-estireno) de 10^5 Å y 10^3 Å, marca Polymer Laboratories gel y un detector ultravioleta modelo 2487 (248 nm). Como fase móvil se empleó THF grado HPLC a 30 °C, y el volumen de inyección fue de 25 μL. La concentración micelar crítica (CMC) de dos de los copolímeros se determinó por dispersión de luz dinámica (DLS) en un equipo Nanotrac Wave a 25°C, en diluciones de 0.01 g de muestra en 10 ml de agua destilada.

Métodos Experimentales

Síntesis de Ácidos Maleámicos

Se sintetizaron cuatro ácidos maleámicos a partir de anhídrido maléico y ácido 4-aminobutírico, ácido 11-aminoundecanoico, dodecilamina y propilamina, respectivamente, mediante el método reportado anteriormente para el ácido 4-aminobutilmaleámico, con algunas modificaciones, reduciendo los tiempos de síntesis de 36 h a 3 h.[14]

El procedimiento general consistió en disolver el anhídrido maléico (0.02 mol) en 20 ml de metanol y agregarlo lentamente y con agitación a la solución del correspondiente aminoácido (ácido 4-aminobutírico o ácido 11-aminoundecanoico 0.02 mol) o alquilamina (dodecilamina o propilamina, 0.02 mol) en 20 ml del correspondiente disolvente. Una vez terminada la adición, la mezcla se dejó agitar por 15 min, y se calentó a 50 ^oC por tres horas. El correspondiente ácido maleámico precipitó como un polvo blanco, o un aceite amarillo, el cual fue recristalizado disolviéndolo en cloroformo y precipitándolo con hexano.

Síntesis de los Copolímeros con Ácidos Maleámicos

Los ácidos maleámicos fueron copolimerizados con diferentes tipos de co-monómeros funcionalizados, como acrilamida, *bis*-acrilamida y ácido itacónico, a diferentes combinaciones de comonómeros, y composiciones molares 1:1,

como se describe en la Tabla 1 de la sección de resultados y discusión. En todas las copolimerizaciones se utilizó agua como disolvente, o una solución de NaOH 2M ó 1M en agua, utilizando persultafo de amonio ($NH_4S_2O_3$) como iniciador, a una concentración de 0.5% mol con respecto al total de los monómeros.

El procedimiento general de las reacciones de copolimerización se describe a continuación. El correspondiente ácido maleámico y los comonómeros en relación molar 1:1 fueron disueltos o suspendidos en agua, o en una solución de NaOH 2M ó 1M, se adicionó la cantidad correspondiente de iniciador ($NH_4S_2O_3$, 0.5% mol con respecto a los moles de los monómeros) y la solución se desgasificó con burbujeo con Ar por 10 min, posteriormente se puso a reflujo por 6 h. La solución fue liofilizada por 24 h, y el polvo resultante se lavó con metanol o hexanos.

Análisis por Dispersión de Luz Dinámica

Se prepararon soluciones poliméricas a una concentración de 5.0 X 10^{-3} g/ml (~0.1 % peso) en agua desionizada, y se tomaron 10 ml de ésta solución en un vial, donde se adicionaron 2 ml de una solución de nanopartículas de CuO en agua, a una concentración de 2mg/ml (~5X10^{-3} % peso). Las soluciones se pusieron en un baño de ultrasonido por una hora, y se compararon con la solución de nanopartículas suspendidas en agua desionizada sin copolímeros, sometidas al baño de ultrasonido por el mismo tiempo (1 h). Posteriormente se determinó el tamaño promedio de las partículas suspendidas a diferentes tiempos.

Determinación del Ángulo de Contacto[15]

Los ángulos de contacto de las soluciones diluidas en agua, de los copolímeros (0.1 % en peso) se determinaron en un goniómetro, comparando con el ángulo de contacto del agua desionizada, utilizando como sustrato la superficie de una película de poliéster. Las mediciones se hicieron por triplicado, reportando su valor promedio.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las soluciones acuosas de los copolímeros (10 ml) al 0.1% en peso conteniendo las partículas dispersas de CuO (4 mg), se analizaron después de una semana de preparación, dejando secar una gota de la solución en un porta-muestras de aluminio, mediante microscopía electrónica de transmisión convencional (CTEM) en un microscopio Titan 80-300 FEI y el microanálisis elemental se obtuvo por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy con detector EDAX (Energy Dispersive X Ray Spectroscopy).

III. Resultados y Discusión

Se sintetizaron cuatro ácidos maleámicos, a partir de la reacción de aminólisis del anhídrido maléico, con dos aminoácidos y dos alquilaminas, con modificaciones al método reportado para la obtención del ácido N-4-carboxibutilmaleámico. [14] Con el procedimiento utilizado se redujo el tiempo de reacción, de 36 h (temperatura ambiente) a 3 h, aplicando un calentamiento controlado entre 50-60^{o}C, manteniendo altos rendimientos en todas las reacciones (85-90%). En la figura 1, se puede observar el esquema donde se detallan las condiciones de reacción, y la estructura química de los ácidos maleámicos, los cuales a excepción

del ácido N-4-carboxibutilmaleámico, son compuestos hasta nuestro conocimiento no reportados como comonómeros. Las diferentes longitudes de cadenas en los ácidos maleámicos se hicieron con el propósito de estudiar la influencia de la cadena hidrofóbica en las propiedades de dispersión o de tensión superficial de los copolímeros obtenidos en el siguiente paso de reacción.

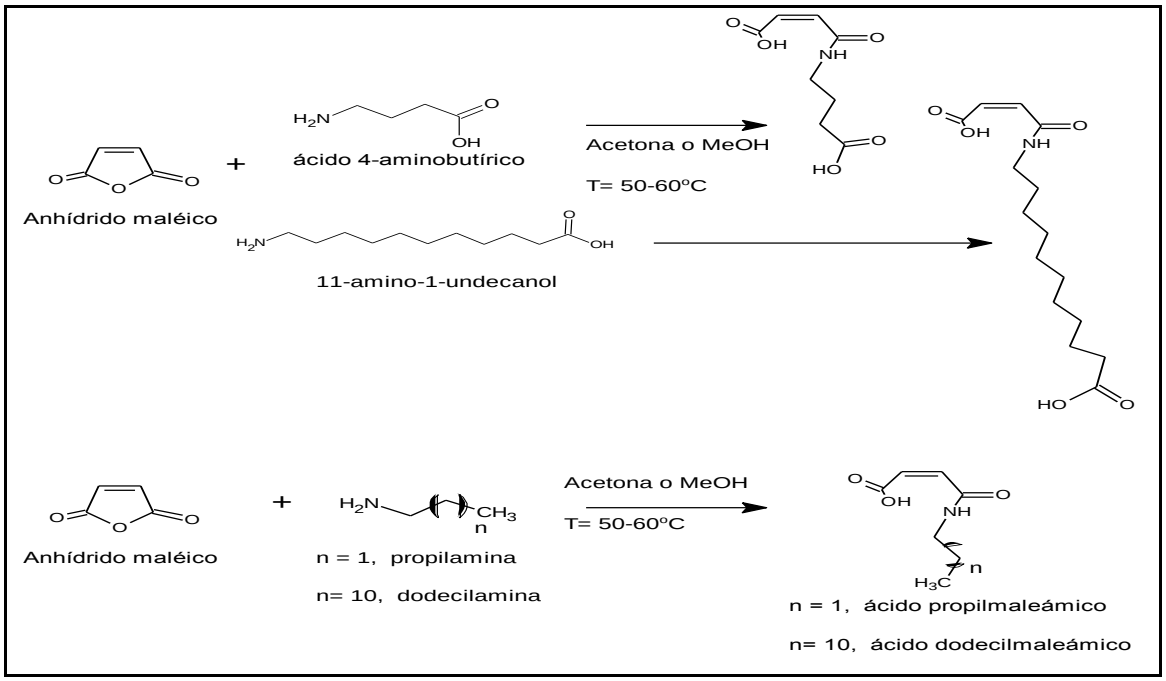
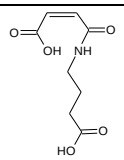
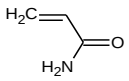
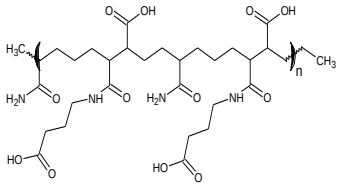
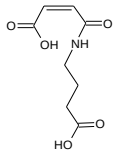
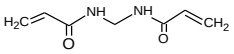
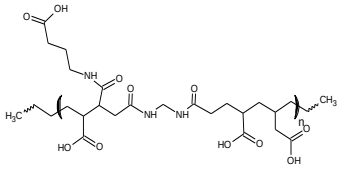
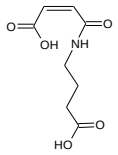
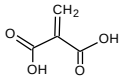
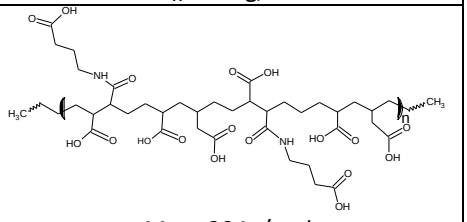
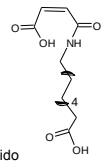
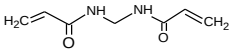
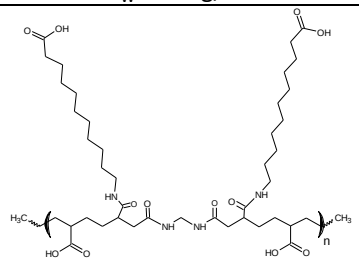
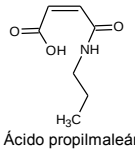
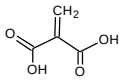
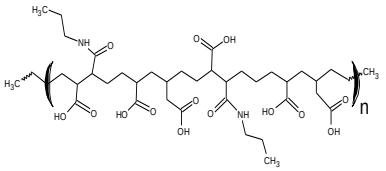
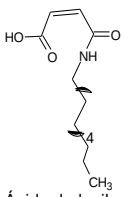
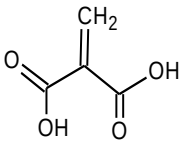
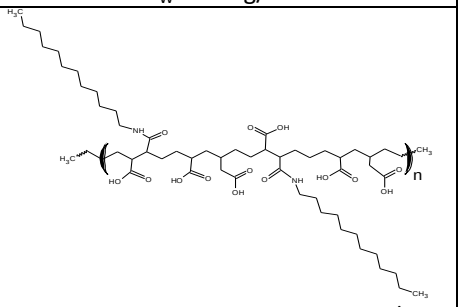


Figura 1. Esquema con la descripción de las condiciones de reacción y estructura química de los ácidos maleámicos obtenidos. Elaboración propia.

La obtención de los ácidos maleámicos fue demostrada mediante los análisis de FTIR y RMN de ^{1}H y ^{13}C, con la desaparición de la señal en 6.2 ppm del anhídrido maléico, y la formación de dos señales doble de dobles en 6.3 y 6.5 ppm, correspondientes a los hidrógenos vinílicos del ácido maleámico, de acuerdo al espectro de RMN de ^{1}H. Los grupos carbonilo entre 180 y 200 ppm también fueron observados por RMN de ^{13}C. Las señales de carbonilos de los ácidos o amidas se observaron en 1710-1720 cm^{-1} en los espectros de FTIR. Los cuatro ácidos maleámicos sintetizados mostraron espectros muy similares.

Los ácidos maleámicos se copolimerizaron mediante radicales libres, con diferentes monómeros funcionalizados (acrilamida, *bis*-acrilamida y ácido itacónico), a condiciones similares, descritas en la parte experimental. En la tabla 1 se presentan las estructuras de los copolímeros obtenidos y su peso molecular determinado por GPC, además del ácido maleámico y el comonómero de partida en cada caso. Las conversiones en todas las reacciones de copolimerización mostraron ser altas, arriba del 80% con respecto al peso inicial de los monómeros, y el producto formado mostró consistencia "pegajosa" probablemente debido al tamaño de los polímeros, ramificaciones, y a los grupos funcionales presentes en las cadenas.

Tabla 1. Copolímeros de Ácidos Maleámicos.

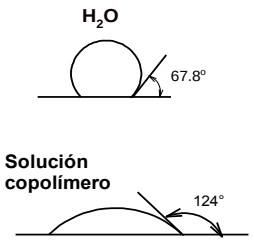
Rxn	Ácido Maleámico	Comonómero	Copolímeros de ácidos maleámicos
1	 Ácido N-4-carboxibutilmaleámico	 Acrilamida	 Mw = 655 g/mol
2	 Ácido N-4-carboxibutilmaleámico	 N,N-Metilén-*bis*-acrilamida	 M_W=600 g/mol
3	 Ácido N-4-carboxibutilmaleámico	 Ácido Itacónico	 M_W = 294g/mol
4	 Ácido N-11-carboxiundecanomaleámico	 N,N-Metilén-*bis*-acrilamida	 M_W = 708 g/mol
5	 Ácido propilmaleámico	 Ácido Itacónico	 M_W = 628 g/mol
6	 Ácido dodecilmaleámico	 Ácido Itacónico	 M_W=9,400 g/mol

Elaboración propia.

Los copolímeros obtenidos mostraron ser oligómeros de bajo peso molecular (600 – 708 g/mol) solubles en agua, a excepción del copolímero proveniente del ácido dodecilmaleámico y ácido itacónico (Rxn 6), el cual presentó un peso M_W de 9,400 g/mol. La formación de oligómeros en éste tipo polimerizaciones era de esperarse, por el alto contenido de grupos funcionales, y el medio de reacción altamente polar, como el agua, donde las reacciones de transferencia son altamente favorecidas, evitando el crecimiento de las cadenas. A pesar de los bajos pesos moleculares, todos los copolímeros a simple vista muestran la formación de soluciones viscosas, aún a muy bajas concentraciones (0.1 % en peso en agua). El cambio en la estructura del ácido maleámico de cadena alquílica corta o larga, podría generar diferencias en las propiedades superficiales de cada copolímero, ya que se incrementaría o disminuiría la concentración de la fase hidrófoba (cadenas hidrocarbonadas) o hidrofílica (grupos funcionales amida y ácidos carboxílicos). Las características superficiales de los copolímeros se evaluaron mediante la determinación del ángulo de contacto, la concentración micelar crítica (CMC), y la apariencia de las soluciones oligoméricas con nanopartículas de CuO. El ángulo de contacto se determinó en soluciones diluídas en agua desionizada a una concentración de ~$5X10^{-3}$ g/ml (0.1 % en peso) de cada uno de los copolímeros, y éstos valores fueron comparados con el ángulo de contacto del agua desionizada. Para todas las soluciones se utilizó una superficie de poliéster, como sustrato.[15] En todos los casos las soluciones de los copolímeros de ácidos maleámicos mostraron mayor extensión de la gota sobre el sustrato, en comparación con la gota de agua, mostrando ángulos de contacto mayores que el agua, como se representa en el esquema adjunto en la Tabla 2. Lo anterior indica una disminución de la tensión superficial de las soluciones, es decir, mayor compatibilidad de las soluciones oligoméricas con el sustrato (lámina de poliéster), por efecto de los grupos funcionales contenidos en los copolímeros.

Tabla 2. Ángulo de Contacto de las soluciones diluidas de los copolímeros de ácidos maleámicos, sobre una superficie de poliéster.

Muestra	**Ángulo de contacto* (^{o})**
H_2O	67.83 ±1.08
Rxn 1	135.5 ± 1.3
Rxn 2	140.0 ± 3.2
Rxn 3	136.5 ± 1.8
Rxn 4	152.0 ± 1.4
Rxn 5	133.8 ± 1.8
Rxn 6	155.0 ± 1.1



*Los valores de ángulo de contacto se obtuvieron del promedio de tres mediciones de una misma solución oligomérica.

Los valores de CMC determinadas por DLS,[16] para dos de los copolímeros con cadena hidrocarbonada corta (Rxn 3, 63 mmol/L) y cadena larga (Rxn 6, 0.6 mml/L) mostraron valores comparables a los surfactantes convencionales SDS (8 mmol/L) y octilsulfato de sodio (120 mmol/L),[17] donde, era de esperarse el efecto del peso molecular, y el largo de la cadena hidrocarbonada, como en el caso del copolímero obtenido en la Rxn 6, con el cual se requiere una concentración más baja del copolímero en la solución para formar el arreglo micelar, a diferencia del copolímero obtenido en la Rxn 3.

Las propiedades de los copolímeros como agentes dispersantes, se probaron en

soluciones diluídas, a una concentración de 0.1 % en peso del copolímero en agua. En todas las soluciones se utilizaron 4 mg de nanopartículas de CuO, de tamaño nanométrico (< 10 nm), dispersadas con ultrasonido, durante 1 h, observando la completa disolución o dispersión de las mismas, por la apariencia transparente y azulada, como se observa en la fotografía de la figura 2. b), a diferencia de las nanopartículas en agua, sin agente dispersante (Figura 2. a)), la cual muestra las nanopartículas suspendidas y la solución turbia de color café. También se midió el tamaño promedio de partículas en solución, a diferentes tiempos por DLS, relacionando la variación del tamaño (aumento) de las partículas de CuO, con la estabilidad de la dispersión en la solución oligomérica, donde a menor variación en el tamaño de las nanopartículas, indica mayor estabilidad de la solución, al evitar su floculación o aglomeración.

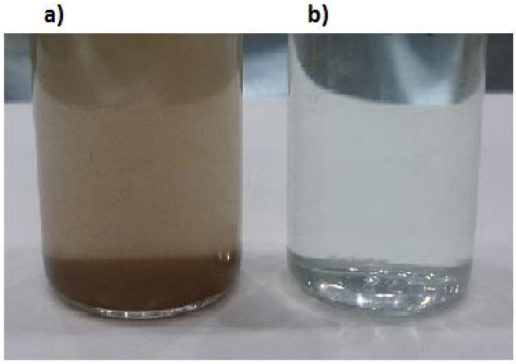


Figura 2. **a)** Nanopartículas de CuO 4mg/10 ml de agua, sin agente dispersante. **b)** Solución del copolímero (Rxn 6) 0.1 % en peso en agua (10 ml), con 4 mg de nanopartículas de CuO.

Las soluciones poliméricas con nanopartículas de CuO que mostraron menor variación en el tamaño de las partículas suspendidas (mayor estabilidad) fueron las preparadas con los copolímeros con ácido N-4-carboxibutilmaleámico y ácido itacónico (t > 24 h), con tamaños promedio entre 15 nm a 29 nm. Los copolímeros conteniendo comonómeros con acrilamidas, mostraron sólo 2 h de estabilidad, sin variación en el tamaño promedio de las nanopartículas de CuO, entre 22 nm y 30 nm. Cabe señalar que la cadena hidrófoba del ácido maleámico puede ser un factor determinante en el comportamiento de éste tipo de copolímeros como dispersantes, o agentes de tensión superficial, donde la parte hidrofílica contenida en la cadena principal, corresponde a los grupos amida.

En la figura 3 se presenta la micrografía de TEM de las nanopartículas de CuO estabilizadas la primera media hora en la solución diluida al 0.1% en peso del copolímero del ácido N-4-carboxibutilmaleámico-N,N,-metilén-*bis*-acrilamida (Rxn 2, Tabla 1). En la figura 3 se puede observar la microemulsión formada con nanopartículas esféricas del copolímero de aproximadamente 5 nm a 10 nm, donde las nanopartículas de CuO, fueron dispersadas. El análisis químico obtenido por EDS de ésta región de la muestra, presenta alta concentración de Cu, como era de esperarse.

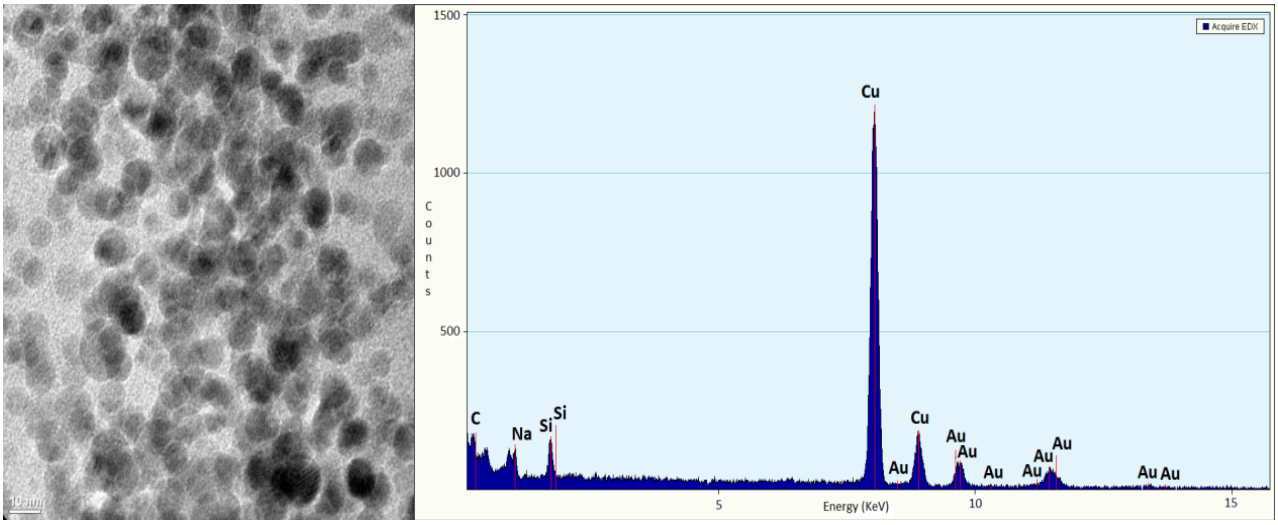


Figura 3. Micrografía de TEM de la solución acuosa del copolímero del ácido N-4-carboxibutilmaleámico y N,N-metilén-bis-acrilamida (0.1% en peso) con nanopartículas de CuO, a 30 min de su estabilización con ultrasonido y su análisis por EDS. Elaboración propia.

IV. Conclusiones

Se obtuvieron seis oligómeros basados en copolímeros de ácidos maleámicos de cadena corta y larga, con grupos funcionales amidas y ácido carboxílicos, caracterizados por espectroscopia de FTIR, RMN y cromatografía de permeación en gel (GPC). Las soluciones de los copolímeros, mostraron buenas propiedades de dispersión de nanopartículas de CuO menores de 10 nm de diámetro. Las propiedades superficiales de los copolímeros fueron determinadas por dispersión de luz dinámica (DLS) y por el método de ángulo de contacto. Los dispersantes oligoméricos que mostraron mayor estabilidad de las nanopartículas de CuO corresponden a las soluciones de los copolímeros basados en ácido 4-carboxibutilmaleámico y ácido itacónico.

De acuerdo a lo observado, la dispersión estable de las nanopartículas de CuO en las soluciones de los copolímeros basados en ácidos maleámicos dio evidencia de su utilidad como agentes dispersantes, los cuales pueden tener un amplio número de aplicaciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Beatriz Reyes Vielma, María Concepción González Cantú, por el apoyo técnico en la caracterización superficial, a Josefina Zamora y Víctor E. Comparán por el apoyo técnico. Al Dr. Enrique Díaz y M.C. Mónica Ceniceros por los análisis de TEM. Se agradece también el apoyo brindado por el Conacyt a través del proyecto 250848 Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (2015).

VII. Referencias

1.- a) Martin J. Schik, 1988, "Non-ionic Surfactants*" Surfactants Science Series, Vol. 1,* Marcel Dekker Inc. b) Jiménez Islas

Donaji, Medina Moreno Sergio A., Gracida Rodríguez Jorge Noel*, "Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos" *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 26(1), 2010, 65-84. c) Wulff Walter Andreas y Quednau Peter Hermann, "Dispersante" ES 2067466T5, EFKA-CHEMICALS B.V., 1989.

2.- a) Dahms Gerd H. y Kwetkat Klaus "Composición de agentes tensoactivos que contienen agentes tensoactivos Gemini y co-anfífilos, su obtención y empleo" ES Patent 2, 238, 315 T3, 2001**.** b) Merv Fingas, "Environmental Technology Center, Environment Canada" www. Pwsrcac.org, March 2002, *consulta Enero del 2016* c) Larsson Mikael, Huang Wei-Chen, Hsiao Meng-Hsuan, Wang Yen-Jen, Nydén Magnus, Chiou Shih-Hwa, Liu Dean-Mo, "Biomedical applications and coloidal properties of amphiphilically modified chitosan hybrids" *Prog. Polym. Sci.*, *38*, 2013, 1307-1328. d) Müller F., Peukert W.*, Polke R., Stenger F., "Dispersing nanoparticles in liquids", *Int. J. Miner. Process*, 74S, 2004, S31-S41. e) Saavedra-del-Rayo Patricia*, Hernández-de-la-Cruz Maribel, León-Betancourt Diana, "Evaluación de la eficacia de diferentes dispersantes para controlar el ensuciamiento en sistemas de enfriamiento de agua" *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)* 20(1), 2005, 5-10.

3.- Miller Dennis, Vollmer Axel, Feustel Michael, "Use of alkanesulfonic acids for asphaltene-dispersing agents" *US 5925233A*, July 20, 1999.

4.- Black William, "Surface active compounds and their role in pigment dispersion" *Dispersion Powders Liquids*, 2nd Ed., 1973, 132-174.

5.-a) Kamiya Hidehiro, Iijima Motoyuki, "The characterization of aggregation and dispersion behavior of fine particles and their dispersion stability control in liquid suspension" *Shinagawa Giho*, 50, 2007, 11-20. b) Pirrung Frank, Auschra Clemens, "Polymeric dispersants" *Macromol. Eng.*, 4, 2007, 2135-2180.

6.- a) Fu Jie, Gong Yanyan, Zhao Xiao, O'Relly S.E., Zhao Dongye, "Effects of oil and dispersant on the formation of marine oil snow and transport of oil hydrocarbons" *Environ. Sci. & Technol.* 48(24), 2014, 14392-14399. b) Alb Alina M., "Macromolecular characterization of novel amphiphilic copolymer grafted nanoparticles, as concentration-independent dispersants for improved oil spill remediation" *Abstracts of papers, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, CA, United States, August 10-14, 2014 (2014), POLY-230.*

7.- Farrokhpay Saeed, Morris Gayle, Fornasiero Daniel, Self Peter, "Role of polymeric dispersant functional groups in the dispersion behavior of titania pigment particles" *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 128, 2004, 216-220.

8.- a) Rodrigues Klin A., Alexander Mark, "Dispersants for agricultural applications", *EP 2421361A2* Akzo Nobel Chemicals International B.V., 2007. b) Narayanan Kolazi S., Jon Domingo I. y Petel Jayanti, "New value-added polymeric dispersants and uses thereof in agricultural formulations" *J. ASTM Int.*, Vol. 2 No. 7, 2005 Paper ID JAI 12180 Available online www.astm.org.

9.- Song Geun-Dong, Kim Mun-Hwan y Maeng Wan-Young, "Optimization of polymeric dispersant concentration for the dispersion-stability of magnetite nanoparticles in water solution" *J. Nanocience and Nanotechnology*, Vol. 14, 2014, 9525-9533.

10.- a) Wood Louis L., Rockville Gary J. "Amino acid copolymers of maleic acid" *US005496914A*, Calton, Elkride, Mar.5, 1996. b) Yang Yonqing, QI Shuhua, PEI Meishan, "Synthesis and properties of the polymeric surfactant based on maleamic acid an styrene"*J. of Wuhan University of technology-Mater. Sci. Ed.* Feb 2011, 79-82.

11.- a) Ron Eliora Z., Rosenberg Eugene, "Procedimiento para producir agentes para dispersar sólidos en un medio acuoso y sistema biodispersante correspondiente" *ES2003745*, 1988. b) Paik Yi Hyon, "Process for preparing polysuccinimides from maleamic acid", *EP0578450A2*

12.- Yi Chenglin, Yang Yiqn, Zhu Ye, Liu Na, Liu Xiaoya, Luo Jing, y Jiang Ming, "Self-assembly and emulsification of poly{[styrene-alt-maleic acid]-co-[styrene-alt-(N-3,4-dihydroxyphenylethyl-maleamic acid)]}" *Langmuir*, 28, 2012, 9211-9222.

13.-Mariko Kurosaki, Go Ono, Kio Mizuno, "Aligning agentfor liquid crystal and liquid-crystal alignment film obtained with the same" WO2004072719A1, 2004.

14.- Perez-Camacho Odilia*, Sepúlveda-Guzmán Selene, Pérez-Álvarez Marisa, García-Zamora Maricela y Cadenas-Pliego Gregorio, "Synthesis, characterization and properties of functionalized styrene-maleimide copolymers" *Polym. Int.*, 54, 2005, 1626-1631.

15.- Racles C., Muesteata V.E., Bele A., Dascalu M, Tugui C and Matricala A. L., "Highly stretchable composites from PDMS and polyazomethine fine particles", *RCS Adv.*, 5, 2015, 102599-102609. DOI: 10.1039/C5RA12297J.

16.- A. Miriam Novelo-Torres, Jesús García-Fradique, "Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs" PROFESORES AL DÍA (Fisicoquímica), *Facultad de Química, Universidad Autónoma de México*, Enero 2005.

17.- "Surfactantes en solución acuosa" Jean-Louis Salager, Cuaderno FIRP S201-A Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela (1993).