

Avaliação da Interação Macromolécula/Ion Zn^{+2} em Meio Aquoso: Poli(acrilamida-co-ácido acrílico) e Taninos

Márcia D. Clarisse, Elizabete F. Lucas
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ

Márcia C. V. Amorim
Instituto de Química - IQ, UERJ

Resumo: Este trabalho visa o estudo da interação entre polímeros sintéticos e produtos naturais à base de taninos com o íon zinco (Zn^{+2}) em meio aquoso para sua utilização na remoção de metais em efluentes. Uma série de copolímeros poli(acrilamida-co-ácido acrílico) de diferentes composições e homopolímeros de acrilamida e de ácido acrílico foram preparados, assim como, taninos comerciais foram utilizados como recebidos e purificados por extração. Uma metodologia de avaliação da eficiência de interação da macromolécula com o íon Zn^{+2} foi desenvolvida baseada em curva padrão de intensidade de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) em função da concentração do complexo formado, utilizando colorimetria. A capacidade de interação com o íon zinco foi ligeiramente maior para os polímeros sintéticos porém o produto natural tem a vantagem de apresentar um custo mais baixo.

Palavras-chave: *Poli(acrilamida-co-ácido acrílico), taninos, interação polímero-metal, zinco.*

Estimation of the Macromolecules/Zinc Ion Interaction in the Aqueous Solution: Poly(acrylamide-co-acrylic acid) and Tannins

Abstract: The aim of this work was to evaluate the interaction between natural and synthetic macromolecules with the zinc ion (Zn^{+2}) in aqueous solution. Polyacrylamide, poly(acrylic acid) and poly(acrylamide-co-acrylic acid) were prepared and natural products (tannins) were extracted and purified from commercial products. The methodology to evaluate the macromolecule/zinc ion interaction was based on colorimetry by using a standard curve. The interaction efficiency was slightly larger for the synthetic macromolecules when compared to the natural one. Nevertheless, the tanning has lower cost and its use could be recommended.

Keywords: *Poly(acrylamide-co-acrylic acid), tannins, interaction, metal-polymer complexes, zinc.*

Introdução

Polímeros com propriedades complexantes tem alcançado considerável importância em termos de suas aplicações potenciais na ciência, tais como, em química nuclear, sínteses orgânicas, no tratamento de águas residuais, no controle de poluição, em hidrometalurgia, na pré-concentração e recuperação

de íons metálicos^[1]. Muitos tipos de polímeros solúveis em água têm sido sintetizados por homopolimerização e copolimerização assim como por modificações químicas de polímeros comerciais^[1-3].

Os polímeros solúveis em água, com habilidade para complexar íons metálicos, são chamados de poliquelatógenos. Os complexos polímero/metal diferem dos complexos monoméricos correspondentes

Autor para correspondência: Márcia C. V. Amorim, IQ/UERJ, CTC, Rua São Francisco Xavier 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, 3º andar - Maracanã, CEP: 20550-013, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: amorim@uerj.br

em suas propriedades específicas e reatividades químicas^[3].

O estudo da complexação de um metal com um ligante em cadeias principal ou laterais de polímeros é de grande importância em diferentes ramos da química. Esta complexação é determinada por vários fatores: a natureza do metal, do ligante e do esqueleto polimérico, a distância entre os grupos pendentes na cadeia principal e as características do meio complexante como pH, temperatura, entre outras^[4].

Os complexos polímero-íon têm sido estudados, devido ao aumento de interesse no estudo de reações catalíticas, separações de minérios e na combinação com bioquímica e química ambiental^[4]. Por exemplo, o poli(álcool vinílico) é um polímero sintético solúvel em água que apresenta uma coloração verde em $pH > 6$ na presença de Cu (II). A formação do complexo leva a uma contração da molécula, observando-se, com isso, uma diminuição da viscosidade da solução. O resultado pode ser interpretado como a formação de um complexo estável de Cu (II) com os grupamentos hidroxila do poli(álcool vinílico)^[4,5].

É bem conhecido que os polieletrólitos, isto é, macromoléculas que apresentam cargas elétricas distribuídas ao longo da cadeia quando dissolvidas em um solvente polar adequado, formam complexos com cátions metálicos e também com diversos ânions^[6]. Os complexos são geralmente solúveis e estáveis em água. Polieletrólitos lineares também formam complexos no processo de remoção de íon metálico e recuperação de águas poluídas. Os polieletrólitos podem ser poliácidos e polibases sintéticos e polímeros naturais. Como exemplo de poliácidos e polibases sintéticos, podem ser citados respectivamente, o poli(ácido acrílico) e a polietilenoimina. Um exemplo de polieletrólito natural é o poli(ácido galacturônico). Ions metálicos podem formar complexos hidrossolúveis ao interagir com poliácidos mas após adição de polibase um complexo insolúvel é formado. Nesse último caso, os ions metálicos passam a integrar a estrutura do complexo formado pela reação com os polieletrólitos que pode, em alguns casos, ser dissolvido, permitindo a recuperação de seus componentes macromoleculares^[5,7,8].

Polieletrólitos naturais, tais como proteínas, podem formar complexos com cátions de metais pesados de água corrente. Assim, como cascas de amendoim, outros resíduos agrícolas possuem uma alta concentração de taninos, que poderiam ser empregados para remoção de metais em águas residuais. Os taninos são compostos

fenólicos cuja estrutura apresenta diversos anéis interligados, ou condensados em graus variáveis, com múltiplos grupos hidroxilas adjacentes^[5,9].

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia utilizando a técnica de colorimetria para avaliar a eficiência de interação de polímeros sintéticos e produtos naturais à base de taninos com íon Zn^{+2} em solução aquosa.

Experimental

Materiais

Acrilamida (AAM) (Bayer S.A., grau de pureza: P.A., concentração de 45% em solução aquosa) e ácido acrílico (AAc) (Bayer S. A., grau de pureza: comercial) foram utilizados sem purificação para as sínteses dos homopolímeros e copolímeros. Os taninos utilizados foram doados pela empresa TANAC S.A. e utilizados nas formas comercial (TANC1 e TANC2) e purificada (TANP1).

Síntese dos homopolímeros

Os homopolímeros de acrilamida (PAAm) e de ácido acrílico (PAAc) foram sintetizados por reação radicalar em solução aquosa usando persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) como iniciador, à temperatura de reação de 50 °C e sob fluxo de nitrogênio^[10-12]. Os homopolímeros PAAm e PAAc foram purificados por reprecipitação em metanol e acetato de etila, respectivamente.

Síntese dos copolímeros

As condições reacionais para a síntese dos copolímeros de acrilamida e ácido acrílico foram estabelecidas a partir das sínteses dos homopolímeros de acrilamida e de ácido acrílico, descritas anteriormente. Persulfato de potássio foi usado como iniciador a uma concentração de 0,5 % em massa, tendo também sido realizado o controle do pH durante a copolimerização. Este controle de pH foi efetuado pela adição de uma solução 1mol.L^{-1} de NaOH no meio reacional no início e durante a copolimerização. O pH foi mantido para copolimerização aleatória em torno de 3,8^[10-12].

As composições de alimentação de acrilamida/ácido acrílico (AAM/AAc), para obtenção dos copolímeros denominados MD-2, MD-3, MD-4 e MD-5, respectivamente, foram 50/50, 60/40, 70/30 e 80/20 (m/m)^[13].

Purificação dos taninos

A purificação dos taninos foi realizada em extrator Soxhlet com refluxo de etanol, durante 6 horas. O extrato seco foi dissolvido em água. A precipitação do tanino foi induzida com solução aquosa de acetato de chumbo a 10 % m/v. Após a adição de uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico até pH 2,0, o chumbo retido no tanino foi separado sob a forma de sulfato de chumbo e o tanino permaneceu em solução. A solução aquosa de tanino foi, então, parcialmente neutralizada com solução aquosa $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, até pH igual a 4,0. O tanino foi extraído com metanol a quente e seco em rotaevaporador Yamato Scientific Co, Ltd, modelo RE-474^[14].

Caracterização dos polímeros

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier, foram realizadas em equipamento Perkin Elmer 1720-X. As amostras foram preparadas a partir de uma solução aquosa vazada diretamente sobre a célula de AgBr, para obtenção do filme. O procedimento de evaporação do solvente foi realizado em temperatura inferior a 80°C , a fim de evitar a degradação do poli(ácido acrílico). A partir dos espectros de infravermelho (FTIR) das misturas dos homopolímeros PAAm e PAAc, foi obtida uma curva de calibração de R (razão entre a absorvância do grupamento C=O da amida (1664 cm^{-1}) e a absorvância do grupamento C=O do ácido (1713 cm^{-1})) em função da razão AAm/Aac (m/m) na mistura, para determinação dos teores de monômeros incorporados nos copolímeros poli(acrilamida-co-ácido acrílico)^[13,15,16].

Os taninos em solução aquosa também foram caracterizados por FTIR em pastilhas de AgBr para identificação das bandas características, tendo o mesmo procedimento de preparo dos filmes.

Metodologia para avaliação da interação do íon Zn^{+2} com a macromolécula

Para formação do complexo macromolécula/ Zn^{+2} , a solução aquosa de macromolécula/ $ZnBr_2$ foi colocada em funil de separação e agitada por 5 minutos. O modo de agitação utilizado foi de um ciclo por segundo (entende-se como um ciclo, movimento manual de subida e descida do funil de separação).

A capacidade de interação foi avaliada utilizando-se soluções aquosas de várias macromoléculas de concentração igual a $0,006 \text{ mg/L}$. Para as amostras de

MD-2, TANC1, TANC2 e TANP1 foram avaliadas a influência da concentração na eficiência de interação e soluções aquosas na faixa de $0,002$ a $0,02 \text{ mg/L}$ foram utilizadas.

Após a interação macromolécula/metal, o produto permaneceu solubilizado, tendo sido necessário desenvolver uma metodologia de quantificação do íon complexado. Para avaliar a eficiência de complexação da macromolécula, o íon que permaneceu livre foi extraído com uma solução de ditizona em CCl_4 . A ditizona foi utilizada devido à sua alta eficiência como agente complexante do íon Zn^{+2} ^[17,18]. A quantidade de íon complexado com a ditizona foi determinada por meio de medidas de absorção no espectrofotômetro digital de luz monocromática (UV-VIS), Celm, modelo E 205D. A quantidade de íon complexado com a macromolécula foi determinada por diferença, utilizando uma curva padrão. Essa curva padrão do complexo de Zn^{+2} com ditizona, $Zn[HDz]_2$, foi construída a partir de medidas das várias soluções de brometo de zinco de concentrações conhecidas.

Construção da curva padrão de absorvância em função da concentração do complexo $Zn[HDz]_2$

As soluções aquosas de brometo de zinco na faixa de $0,1$ a 5 mg/L foram colocadas em contato com uma solução de ditizona em CCl_4 de concentração 23 mg/L . Em funil de separação foram colocados 5 mL de cada solução tendo sido mantido o tempo de 50 segundos de contato, utilizando o modo de agitação de um ciclo por segundo. Após a separação de fases, a fase orgânica foi analisada por medidas de absorção no colorímetro.

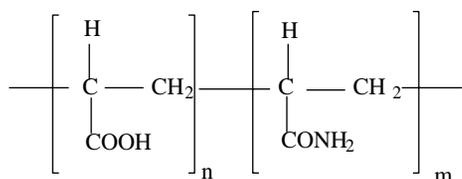
Nestes experimentos, os volumes das várias fases utilizadas foram iguais a 5 mL . A concentração de solução aquosa de $ZnBr_2$ foi de $4,0 \text{ mg/L}$ e a da ditizona em CCl_4 foi de $23,0 \text{ mg/L}$. A concentração destas duas soluções permaneceu constante durante as extrações e somente foram variadas as concentrações da macromolécula.

Resultados e Discussão

Síntese e caracterização dos copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido acrílico)

Como mencionado na literatura^[10-12], as razões de reatividades dos monômeros dependem do pH da

solução, pois este influencia a dissociação do ácido acrílico e a protonação de acrilamida. O pH da copolimerização variando entre 3,77 e 5,00 pode resultar em copolímeros aleatórios. Para a copolimerização em solução, o aumento do pH de 2 para 6 acarreta a diminuição da razão de reatividade do ácido acrílico de 1,73 para 0,35 e o aumento da razão de reatividade da acrilamida de 0,48 para 1,32. Com o objetivo de obter copolímeros aleatórios, o pH da copolimerização foi controlado em torno de 3,8. A estrutura esquemática dos copolímeros obtidos está ilustrada a seguir:



A Figura 1 mostra os espectros de FTIR dos copolímeros sintetizados com diferentes composições de monômeros na alimentação. A análise dos espectros demonstrou a forte evidência que a intensidade da banda de absorção do grupo carboxílico (1713 cm^{-1}) diminui com a diminuição da concentração de AAc na alimentação. Este resultado está de acordo com a literatura^[15,16].

Para uma análise quantitativa, foi construída uma curva de calibração a partir das razões de intensidades dos picos das carbonilas da amida e do ácido de misturas de homopolímeros de poli(acrilamida) e poli(ácido acrílico) de composições conhecidas, de acordo com método descrito na literatura^[12,15,16]. O tratamento de deconvolução das bandas não foi adotado visto que as composições dos copolímeros são distintas, neste trabalho, em termos comparativos. A Tabela 1 apresenta os valores das razões de concentração das misturas dos homopolímeros e a razão R (das absorvâncias da carbonila da amida e da carbonila do ácido) e a Figura 2 exibe a curva de calibração obtida.

Tabela 1. Razões de concentração das misturas dos homopolímeros relacionadas com a razão (R) das absorvâncias da carbonila da amida (1664 cm^{-1}) e da carbonila do ácido (1713 cm^{-1})

AAm / AAc (m/m) para construção da curva	R obtido do FTIR para construção da curva
0,5	1,0207
1	1,8144
2	2,9539
4	4,6288

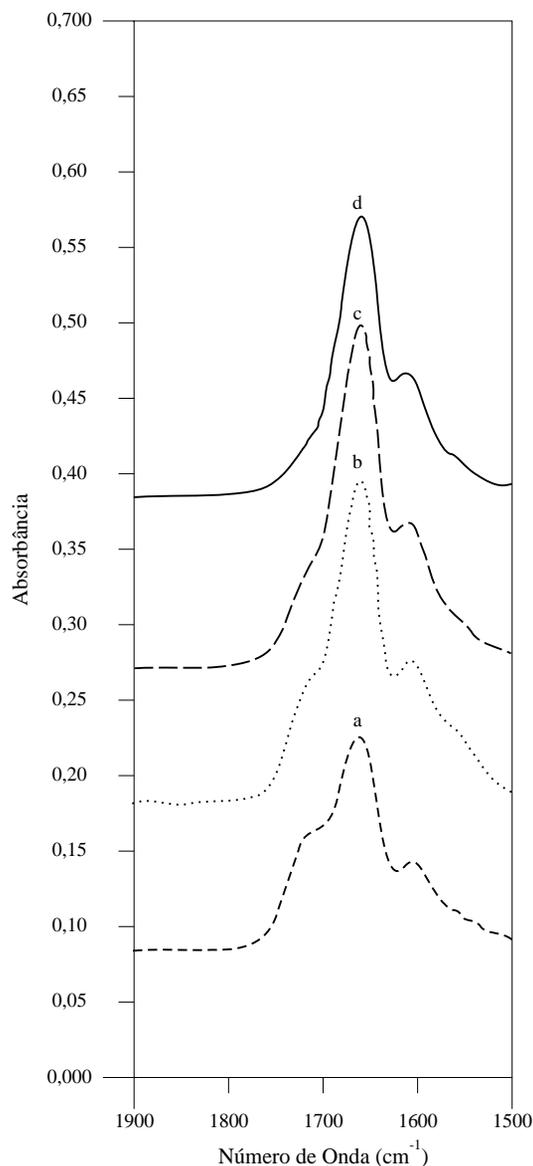


Figura 1. Espectros de FTIR dos copolímeros poli(acrilamida-co-ácido acrílico)

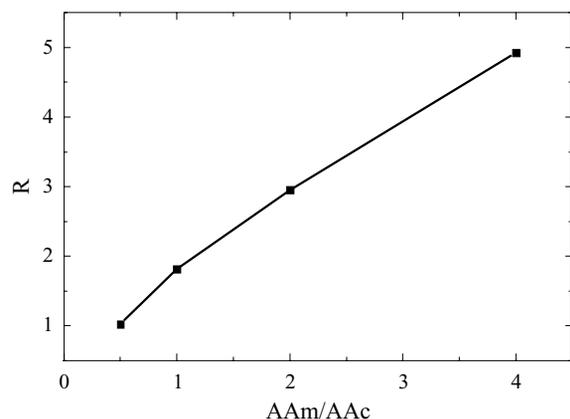
A Tabela 2 apresenta as composições dos copolímeros em termos da razão acrilamida/ácido acrílico. Os valores obtidos para os copolímeros mostraram-se muito semelhantes aos valores de composição na alimentação, sugerindo a eficiência da copolimerização no pH de aproximadamente 3,8.

Seleção do método de avaliação de interação de macromoléculas/ion Zn^{+2}

Macromoléculas solúveis em solventes orgânicos podem ter sua eficiência de interação com metal avaliada diretamente, colocando-se a solução orgânica em contato com a solução aquosa do metal. A quantidade de metal que interage com a macromolécula é obtida

Tabela 2. Razões (R) (C=O amida / C=O ácido) dos copolímeros relacionadas com as razões AAm / AAc (m/m) obtidos da curva de calibração e AAm / AAc (m/m) da alimentação

Copolímeros	R	AAm/AAc obtido da curva	AAm/AAc da alimentação
MD-2	1,7788	0,9915	1
MD-3	2,5834	1,6774	1,5
MD-4	3,2548	2,3026	2,33
MD-5	4,6693	3,7352	4,0

**Figura 2.** Relação entre R (absorvância de C=O amida / absorvância C=O ácido) e a razão (PAAm / PAAc) da concentração de homopolímeros na mistura

por diferença, após a dosagem da quantidade de metal remanescente na solução aquosa^[19].

As macromoléculas utilizadas neste trabalho são hidrossolúveis e para avaliar sua interação com o íon Zn^{+2} foi necessário desenvolver uma metodologia baseada na interação de um agente complexante do íon Zn^{+2} presente na fase orgânica com os íons livres que não complexaram com a macromolécula na fase aquosa. O agente complexante escolhido foi a ditizona e o procedimento de dosagem do complexo $Zn[HDz]_2$, por colorimetria, requereu a construção de uma curva de calibração.

Obtenção da curva padrão de intensidade de absorção em função da concentração do complexo $Zn[HDz]_2$

A intensidade de coloração está relacionada à concentração do cromóforo, que neste caso é o complexo $Zn[HDz]_2$, e pode ser determinada por colorimetria. Deste modo, foi necessário estabelecer o comprimento de onda adequado para a construção da curva padrão de intensidade de absorção em função da concentração do complexo. Observou-se que no comprimento de onda de 528

nm a absorção é máxima para o complexo, e a ditizona livre não apresenta absorção significativa. Então, este valor foi utilizado nas análises para a construção da curva padrão (Figura 3).

Nas condições de medida, a curva apresenta uma região de variação linear de aumento de absorvância com o aumento da concentração. Após a concentração de 4mg/L do complexo em solução aquosa, não mais se observou variação de absorvância.

Avaliação da eficiência da interação do sistema macromolécula/ion Zn^{+2}

A Tabela 3 apresenta as características das soluções de macromoléculas na complexação com os íons Zn^{+2} . Foram estudados seis polímeros sintéticos com a mesma concentração de 0,006 g/mL, sendo dois homopolímeros, poli(ácido acrílico) (PAAc) e poli(acrilamida) (PAAm), e quatro copolímeros poli(acrilamida-co-ácido acrílico) de composições variadas. Também são apresentados os resultados de efeito da concentração de polímero na eficiência de interação, utilizando o copolímero sintético MD-2, e os produtos naturais à base de taninos, TANC1 e TANC2 e TANP1.

Verificando a influência da concentração dos copolímeros sintéticos na sua eficiência de interação

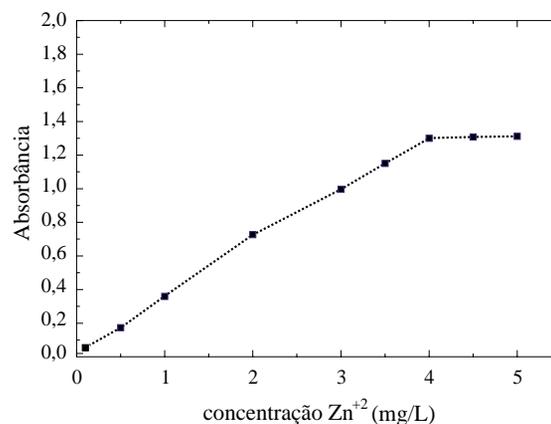
**Figura 3.** Curva padrão de absorvância em função da concentração do complexo $Zn[HDz]_2$

Tabela 3. Características das soluções de macromoléculas na extração do íon Zn^{+2}

Amostras	Concentração de macromolécula (g/mL)	Absorvância (= 528nm)	Concentração de Zn^{+2} (mg/L) ^a	% de Zn^{+2} removido ^b
PAAc	0,006	0,163	0,470	88,2
MD-2	0,006	0,876	2,548	33,60
MD-3	0,006	0,896	2,615	34,60
MD-4	0,006	1,009	3,033	24,20
MD-5	0,006	1,072	3,241	18,90
PAAm	0,006	1,284	3,938	1,55
	0,002	1,030	3,112	22,20
	0,004	0,882	2,578	35,50
MD-2	0,006	0,876	2,548	36,30
	0,008	0,837	2,392	40,20
	0,010	0,772	2,170	45,70
	0,002	1,097	3,310	17,25
	0,004	1,026	3,078	23,05
	0,008	0,670	1,836	54,10
TANC1	0,010	0,636	1,747	56,32
	0,014	0,461	1,276	68,10
	0,016	0,360	0,995	75,10
	0,020	0,292	0,816	79,60
	0,004	0,939	2,776	30,60
TANC2	0,006	0,989	2,964	25,90
	0,008	0,728	2,000	50,00
	0,010	0,688	1,885	52,87
	0,002	1,054	3,177	20,57
TANP1	0,006	0,598	1,647	58,82

^a Os resultados foram obtidos da curva padrão do complexo $Zn[HDz]_2$

^b % = $[(C_i - C_f) / C_i] \times 100$, onde C_i = concentração inicial de íon zinco e C_f = concentração final depois da extração

com íon Zn^{+2} , foi observado que quanto maior o teor de ácido acrílico no copolímero, maior a interação, chegando a 88,2% de íon complexado, no caso do poli(ácido acrílico). O copolímero foi escolhido para teste uma vez que tanto o grupamento ácido quanto o grupamento amida são capazes de interagir com íons metálicos em solução aquosa. Os resultados mostram que o grupamento ácido apresenta maior interação com o íon zinco do que o grupamento amida. Esta capacidade de complexação dos grupamentos está relacionada com o pH da solução e a espécie iônica em estudo e este comportamento está de acordo com a literatura^[5,20-29]. A fim de avaliar a influência

da concentração de polímero na formação do complexo com Zn^{+2} , foi escolhida a amostra MD-2, que apresenta uma composição de AAm e AAc de aproximadamente 50% m/m. Foi observado que a quantidade de íon complexado à macromolécula aumenta com o aumento da sua concentração: para uma solução polimérica de 0,002 g/mL apenas 22,2% dos íons Zn^{+2} interagiram com o polímero; com uma concentração de 0,010 g/mL, a interação de Zn^{+2} com o polímero foi de cerca de 45,7%.

Como mencionado pelo fabricante^[30], os produtos utilizados, TANC1 e TANC2, apresentavam, respectivamente, $72 \pm 2\%$ e $74 \pm 2\%$ de taninos.

Apesar da pequena diferença no teor de taninos, poderia ser esperado que o TANC2, com teor de taninos ligeiramente maior que o TANC1, apresentasse uma maior eficiência de interação com o íon Zn^{+2} . Este comportamento não foi observado, o que pode ser atribuído ao tratamento químico (realizado pelo fabricante), ao qual o TANC2 é submetido (o TANC1 é um produto natural sem nenhum tratamento químico, enquanto o TANC2 é tratado para adquirir coloração escura e ser utilizado em curtimento de couros). Em todos os casos, aumento na concentração de tanino em solução aumentou a eficiência de complexação.

Após a purificação do TANC1, o produto obtido (TANP1) apresentou um ligeiro aumento da eficiência na complexação com o íon Zn^{+2} , uma vez que, após a purificação, o produto é composto praticamente de taninos puros. A etapa de purificação dos produtos comerciais, como descrita anteriormente, é muito trabalhosa e tóxica, pois utiliza-se acetato de chumbo, e como pouca quantidade de material é recuperada, foram realizados somente dois testes com o material purificado, a fim de comparar com o comercial não purificado. Devido à pequena diferença de eficiência na interação com o Zn^{+2} , entre o produto comercial e o purificado, assim como a toxidez do processo de purificação, o uso deste produto purificado em testes mais específicos de tratamento de efluentes não é indicado.

Comparando o TANC1 com o polímero sintético que apresentou melhor resultado, poli(ácido acrílico), observa-se que a uma menor concentração de polímero sintético (0,006 g/mL) obtém-se cerca de 88% de íon complexado, enquanto que para alcançar esta mesma porcen-

tagem seria necessária uma concentração acima de 0,020 g/mL do produto natural. A necessidade do uso de maior quantidade de produto natural não significa uma desvantagem econômica, devido a seu custo ser mais baixo. A desvantagem é que a solução de polímero natural apresenta suscetibilidade à degradação por microrganismos, devendo-se ter o cuidado de estocar a solução sob refrigeração^[21].

De acordo com a literatura^[5,9,31-35] os polímeros com grupamentos funcionais como carbonilas, carboxilas, hidroxilas entre outros, são capazes de interagir com metais, tais como Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} e Pb^{+2} . Os mecanismos de interação mais citados são os processos de complexação e de troca iônica. A estrutura dos complexos polímero/metal dependem essencialmente das espécies de íons metálicos e do pH da solução em estudo, sendo que o pH utilizado nesse trabalho (pH = 5,0) é considerado ótimo para interação com Zn^{+2} por alguns autores^[29,34]. Para os polímeros utilizados neste trabalho, pode ser sugerido a partir de outros estudos que o mecanismo de interação seja de complexação. A Figura 4 apresenta o possível complexo formado entre o polímero sintético e o íon Zn^{+2} , semelhante ao observado para os íons Ni^{+2} e Cu^{+2} ^[2,24].

Conclusões

Quanto maior o teor de ácido acrílico nos copolímeros poli(acrilamida-co-ácido acrílico), maior a eficiência de interação com o íon Zn^{+2} em solução. O homopolímero poli(ácido acrílico) apresentou melhor eficiência de interação com o íon zinco do que as demais macromoléculas: copolímeros poli(acrilamida-co-ácido acrílico) com teores variados de ácido acrílico e taninos. Este comportamento está relacionado aos grupamentos funcionais distribuídos ao longo da cadeia da macromolécula.

Na faixa de concentração estudada (0,002 a 0,02 g/mL), para um mesmo produto tanto sintético quanto natural, quanto maior a concentração, maior a eficiência de interação com o íon zinco em solução.

Mesmo sendo necessárias concentrações mais elevadas para obter a mesma eficiência de interação com o íon Zn^{+2} , a utilização do tanino é mais indicada devido ao seu custo mais baixo, devendo-se somente ter cuidado com relação à estocagem.

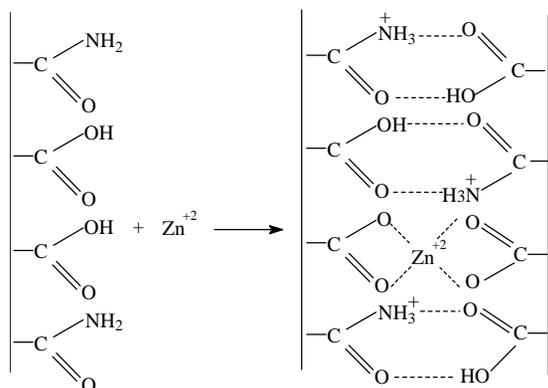


Figura 4. Esquema do possível complexo formado entre o polímero sintético e o íon Zn^{+2}

A metodologia de análise desenvolvida neste trabalho, que utiliza ditizona em CCl_4 como agente complexante de Zn^{+2} , mostrou-se adequada para a avaliação da interação macromolécula/ion Zn^{+2} .

Agradecimentos

As autoras agradecem a CAPES pelo suporte financeiro e a TANAC S.A. pela doação dos taninos comerciais.

Referências Bibliográficas

1. Rivas, B.L. & Moreno-Villoslada, I. - J. Appl. Polym. Sci., 69, p.817 (1998).
2. Kaliyappan, T.; Swaminathan, C.S. & Kannan, P. - Polymer, 37, p. 2865 (1996)
3. Rivas, B.L. & Seguel, G.V. - Polym Bull., 37, p.463 (1996).
4. Rivas, B.L.; Seguel, G.V. & Geckeler, K.E - Die Angew. Makromol. Chem., 238, p.1 (1996).
5. Rivas, B.L. & Seguel, G.V. - Polym. Bull., 40, p.431 (1998).
6. Mc Cormick, C.L.; Bock, J. & Schulz, D.N. - "Water-Soluble Polymers", in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol.17, p.759, Herman F. Mark; Nobert M. Bikales; Charles G. Overberg & Georg Menges, John Wiley & Sons, Inc, New York (1989)
7. Jellinek, H.H.G. & Chen, P-Y.A. - J. Polym. Sci., A-1, 10, p.287 (1972).
8. Lezzi, A.; Cobianco, S & Roggero, A. - J. Polym. Sci., Polym. Chem., A, 32, p.1877 (1994).
9. Randall, J.M.; Reuter, F.W. & Waiss, A. C - J. Appl. Polym. Sci., 19, p.1563 (1975).
10. Klein, J. & Heitzmann, R. - Makromol. Chem., 179, p.1895 (1978).
11. Kurenkov, F. & Myagchenkov, A. - Eur. Polym. J., 16, p.1229 (1980).
12. Chatterjee, K.; Chatterjee, N.; Khan, A. M. & Ghosh, S - Polym. Commun., 32 (7), p.220 (1991).
13. Clarisse, M. D. - "Avaliação da interação de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) e taninos com íon zinco em meio aquoso", Tese de Mestrado, IMA/UFRJ, Brasil (1999).
14. Barbosa, A. P. R. - "Modificação química de taninos de acácia negra (*Acacia mearnsii*) para aplicação como adesivos", Tese de Mestrado, IMA/UFRJ, Brasil (1990).
15. Moharram, M. A., Balloomal, I. S. & El-Gendy, H. M. - J. Appl. Polym. Sci., 59, p.987 (1995).
16. Palacios, J.A.; Aranda, I.M. & Chavez, G. - Rev. Soc. Qui. Mex., 29(3), p. 101 (1985).
17. Furman, N. Howell - "Standard Methods of Chemical Analysis", vol.1, cap. 52, p. 1260, Robert E. Krieger Publishing Company, New York (1975).
18. Boyer, Kenneth W. - "Zinc", in: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, cap. 25, p. 475, Sidney Williams, Association of Official Analytical Chemists, Inc, Virginia (1984).
19. Sanches, N. B. & Oliveira, C. M. F. - Polym. Testing, 13, p. 289 (1994)
20. Rivas, B. L., Pooley, S. A., Soto, M. & Geckeler, K. E. - J. Polym. Sci., Polym. Chem., 35, 12, p.2461 (1997).
21. Bolto, B. A. - Prog. Polym. Sci., 20, p.987 (1995).
22. Rivas, B. L., Pooley, S. A., Soto, M. & Geckeler, K. E - J. Appl. Polym. Sci., 72, p. 741 (1999).
23. Juang, R-S & Liang, J-F. - J. Memb. Sci., 82, p.175 (1993).
24. Chatterjee, S. K., Khan, A. M. & Ghosh, S. - Die. Angew. Makromol. Chem., 200, p.1 (1992).
25. François, J., Truong, N. D., Medjahdi, G. & Mestdagh, M. M. - Polymer, 38, 25, p.6115 (1997).
26. François, J., Heitz, C. & Mestdagh, M. M. - Polymer, 38, 21, p.5321 (1997).
27. Mattai, J. & Kwak, J. C. T. - Macromolecules, 19, p.1663 (1986).
28. Rivas, B. L., Pooley, S. A., Soto, M. & Geckeler, K. E - J. Appl. Polym. Sci., 67, p. 93 (1998).
29. Rivas, B. L., Pooley, S. A., Soto, M. & Geckeler, K. E - Macromol. Chem. Phys., 199, p. 1153 (1998).
30. Catálogo da TANAC S. A., (1998).
31. Shukla, S. R. & Sakhardande, V. D. - J. Appl. Polym. Sci., 41, p.2655 (1990).
32. Costa, E. T. H., Winkler-Hechenleitner, A. A. & Gómez-Pineda, E. A. - Sep. Sci. Technol., 30(12), p.2593 (1995).
33. Kumar, P. & Dara, S. S. - J. Polym. Sci., Polym. Chem., 19, p.397 (1981).
34. Rivas, B.L. & Geckeler, K. E. - Die Angew. Makromol. Chem., 255, p.1 (1998).
35. Mathew, B. & Pillai, V.N.R. - Die Angew. Makromol. Chem., 208, p. 1 (1993).

Recebido: 30/07/99
Aprovado: 30/08/00