

PREPARASI DAN KARAKTERISASI KOPOLIMER VINIL ASETAT DAN ASAM AKRILAT-Cu SEBAGAI BIOSIDA UNTUK ANTIFOULING

Yulianti Sampora, Dieni Mansur dan Agus Haryono

*Pusat Penelitian Kimia, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan, Banten 15314, Indonesia
Tel : +62 21 756 0929; Fax : +62 21 756 0549
e-mail : haryonolipi@yahoo.com, agus.haryono@lipi.go.id*

Diterima: 8 Januari 2014

Diperbaiki: 19 Maret 2014

Disetujui: 23 Mei 2014

ABSTRAK

PREPARASI DAN KARAKTERISASI KOPOLIMER VINIL ASETAT DAN ASAM AKRILAT -Cu SEBAGAI BIOSIDA UNTUK ANTIFOULING Perkembangan teknologi navigasi pada saat ini sangat dibutuhkan, salah satunya dengan penggunaan biosida *antifouling* untuk efisiensi bahan bakar. Mengingat pentingnya biosida untuk *antifouling* maka perlu dilakukan penelitian untuk mencegah terjadinya *fouling* pada material yang terendam air laut. Pada penelitian ini dikembangkan proses polimerisasi untuk menghasilkan biosida. Biosida disintesis dengan mereaksikan monomer-monomer asam akrilat dan vinil asetat yang ditambah *Cuprous Oxide* (Cu_2O) melalui reaksi polimerisasi membentuk kopolimer. Pada proses polimerisasi tersebut digunakan inisiator *Benzoyl PerOxide* (BPO), dengan variabel perbandingan mol monomer 1:1 dan 1:2, konsentrasi Cu_2O 1%; 5% dan 15%, serta digunakan pula etanol 93% sebagai pelarut. Polimerisasi selama 3 jam. Struktur dari kopolimer tersebut dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR), *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) Spektrofotometer, dan *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS). Hasil penelitian mengindikasikan bahwa poli(asam akrilat-ko-vinil asetat-Cu) telah berhasil dipreparasi.

Kata kunci: *Antifouling*, Biosida, PVA, Asam akrilat, Cu

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION COPOLYMER OF VINYL ACETATE AND ACRYLIC ACID-Cu FOR ANTIFOULING BIOCIDES. The development of navigation technology at this time is needed such as the use of antifouling biocides for fuel efficiency. Referring to the importance of biocides for antifouling, it is necessary to conduct research to prevent fouling of material submerging in sea water. In this study, we developed a polymerization process to produce a biocide by reacting monomers of acrylic acid and vinyl acetate were added with Cuprous Oxide (Cu_2O) through a polymerization reaction to form a copolymer. In the polymerization process initiator Benzoyl PerOxide (BPO) was used, with various monomer mole ratio of 1: 1 and 1: 2, Cu_2O concentration of 1%; 5% and 15% and 93% ethanol as a solvent. Polymerization was done for 3 hours. The structure of the copolymers were characterized using Fourier Transform-Infra Red (FT-IR) Spectrophotometer, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectrophotometer, and Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The results of this study indicate that the poly (acrylic acid-co-vinyl acetate-Cu) have been successfully prepared.

Keywords: Antifouling, Biocide, PVA, Acrylic Acid, Cu

PENDAHULUAN

Negara Indonesia adalah negara maritim yang secara langsung tidak dapat dipisahkan dengan perkembangan teknologi kelautan dan navigasi.

Perkembangan teknologi tersebut berhubungan dengan penggunaan biosida untuk *antifouling* yang berperan dalam efisiensi pemakaian bahan bakar kapal laut.

Fouling adalah penempelan organisme laut pada permukaan material di air laut [1]. Sejak diberlakukannya ketentuan oleh IMO (*International Marine Organization*), maka beberapa negara telah melarang penggunaan material pencegah terjadinya *fouling* seperti TBT (*tributyltin*), *tributyltin oxide* (TBTO) [2], *Diuron* dan *Irgarol 1051* [3] karena tingkat toksisitas yang tinggi.

Selama dekade terakhir ini telah dilakukan pengembangan baru dan pembuktian tentang sistem *antifouling* bebas TBT [4-6]. Ada beberapa sistem yang umum dilakukan, yaitu : hidrolisis resin polimer dengan tembaga (Cu) dan penguat biosida [7] ; hidrolisis polimer tanpa biosida [8]; polimer silikon [9] ; serta dengan pencegahan secara elektrokimia [10]. Masing-masing sistem *antifouling* tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan. Tanpa mengurangi esensi dari masing-masing teknik *antifouling*, penelitian tetap penting dilakukan. *Antifouling* bukan hanya efektif secara ekonomi dalam upaya penghematan bahan bakar, tetapi juga dari segi lingkungan dapat mengurangi emisi gas karbondioksida [11]. Dibandingkan dengan sistem bebas biosida, biaya material dan aplikasi pada sistem biosida *antifouling* bersifat ekonomis, apalagi aplikasinya lebih mudah. Sistem *antifouling* ini berlaku untuk semua jenis kapal laut, dengan mengendalikan reaksi hidrolisis dan laju erosi film cat [12].

Pada penelitian ini dikembangkan biosida *antifouling* dari kopolimer polivinil asetat-asam akrilat yang ditambahkan Cu. Cu dipilih karena mudah terhidrolisis untuk memudahkan proses *slow release* di laut [13]. Salah satu sifat khusus dari polimerisasi vinil asetat adalah reaksi pemindahan rantai dan hidrolisis [14]. Polivinil asetat (PVAc) dikenal dan digunakan secara luas sebagai resin sintesis dan merupakan salah satu alternatif material polimer biosida [15, 16].

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Monomer asam akrilat dan inisiator benzoil peroksida, *pro analisis* diperoleh dari Merck. Vinil asetat, *pro analisis* diperoleh dari Aldrich. Cu₂O dan CuO diperoleh dari PT. Sigma Utama, Cibinong, Indonesia), serta etanol 93% diperoleh dari PT. Brataco.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini spektrofotometer Shimadzu UV-60 IR untuk menentukan spektrum IR dari kopolimer. ¹H-NMR dilakukan pada spektrofotometer 500 MHz NMR JEOL JNM-ECA 500, dengan menggunakan pelarut dimetil sulfoksida (DMSO)-D₆ yang ditambahkan Tetrametilsilane (TMS). Spektrum ¹H-NMR dibagi berdasarkan rentang tidak teratur dan lebih ditentukan oleh intensitas dan bentuk puncak. Spektroskopi serapan atom (AAS) dilakukan untuk menentukan kandungan Cu melalui pengukuran serapan pada 820 nm menggunakan standar metode APHA 3111 B-2012.

Tata Kerja

Pembentukan kopolimer yang terdiri dari asam akrilat (AA) dan vinil asetat (VAc) dengan perbedaan rasio mol 1:1 dan 1:2 dalam ethanol/air (93/7 v/v) pada suhu 75 °C, direaksikan dengan inisiator benzoil peroksida sebanyak 0,7% (w/w dari monomer asam akrilat). Proses kopolimerisasi dilakukan dalam larutan yang mengandung 70:30 AA/VAc. Proses polimerisasi dilakukan dalam labu leher tiga selama 3 jam. Sebelum mencapai suhu yang diinginkan, dilakukan *flashing* gas nitrogen selama 5 menit pada suhu kamar. Kemudian ditambahkan Cu ke dalam campuran tersebut, dengan variasi konsentrasi (1%; 5% dan 15% w/w dari total monomer AA/VAc). Hasil dari proses polimerisasi diharapkan membentuk kopolimer vinil asetat-ko-asam akrilat atau disebut dengan singkatan VA-ko-AA. Kemudian hasil polimerisasi dikeringkan di oven selama 24 jam pada suhu 40 °C.

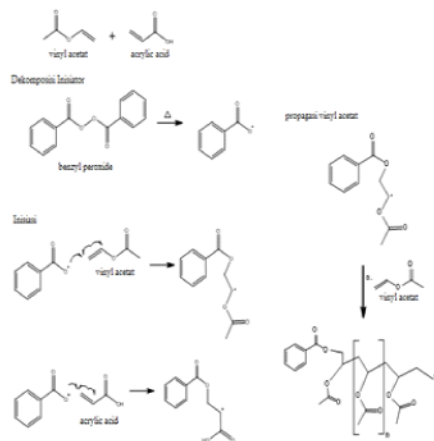
Hasil dari proses kopolimerisasi dianalisa strukturnya dengan menggunakan spektrometer *Fourier Transform Infra Red (FT-IR)* dan *Nuclear Magnetic Resonance (NMR)*, serta *Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)* untuk menentukan kadar Cu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

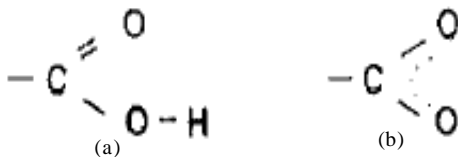
Penelitian ini mengacu pada referensi [19] sebagai acuan utama, namun kami memiliki perbedaan dalam preparasi, yaitu adanya Cu₂O yang berikatan dengan kopolimer [13-18] karena penelitian ini lebih fokus ke arah biosida untuk *antifouling*. Selain itu, adanya karakterisasi dari kopolimer itu sendiri, seperti analisa menggunakan spektrometer *FT-IR*, *NMR*, serta *AAS* untuk menentukan kadar Cu yang berikatan dengan kopolimer tersebut.

Pembentukan Kopolimer Asam Akrilat dan Vinil Asetat

Pada percobaan ini digunakan larutan ethanol/air 93% (v/v). Larutan tersebut digunakan sebagai pelarut dalam proses polimerisasi asam akrilat/vinil asetat karena dapat melarutkan senyawa polimer dari poli(asam akrilat), poli(vinil asetat) dan poli(asam akrilat-ko-vinil asetat). Diketahui bahwa gugus karbonil dari AA, sebagai penarik elektron [19], menimbulkan polarisabilitas dari ikatan rangkap karbon-karbon. Pelarut mampu membentuk ikatan hidrogen dengan AA (misalnya air, etanol), membuat interaksi dengan gugus karbonil kuat, dan kemudian menyebabkan polarisabilitas lebih besar dari ikatan rangkap karbon-karbon [19]. Oleh karena itu, kopolimerisasi dari dua atau lebih monomer, tergantung dari reaktivitas monomer yang digunakan [20]. Polaritas dari pelarut juga mempengaruhi proses propagasi, perpindahan rantai monomer, dan terminasi [21]. Berikut ini mekanisme reaksi pembentukan



Gambar 1. Mekanisme reaksi pembentukan kopolimer asam akrilat dan vinil asetat



Gambar 2. (a). Struktur normal dari asam karboksilat dan (b). struktur yang terdelokalisasi dengan pembentukan garam dari karboksil

kopolimer asam akrilat dan vinil asetat ditampilkan pada Gambar 1. Adapun struktur normal dari asam karboksilat dan struktur yang terdelokalisasi pembentukan garam dari karboksil ditunjukkan pada Gambar 2.

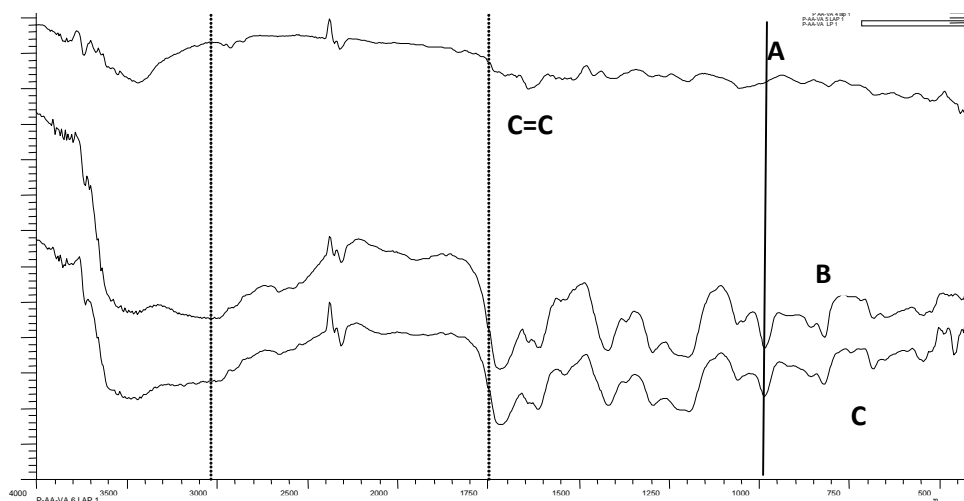
Spektrum Polimer *Fourier Transform Infra Red (FT-IR)* dari Polimer

Spektrometer *FT-IR* digunakan untuk menentukan gugus fungsional struktur kimia dari kopolimer vinil asetat dan asam akrilat (VAc-ko-AA). Seperti terlihat pada

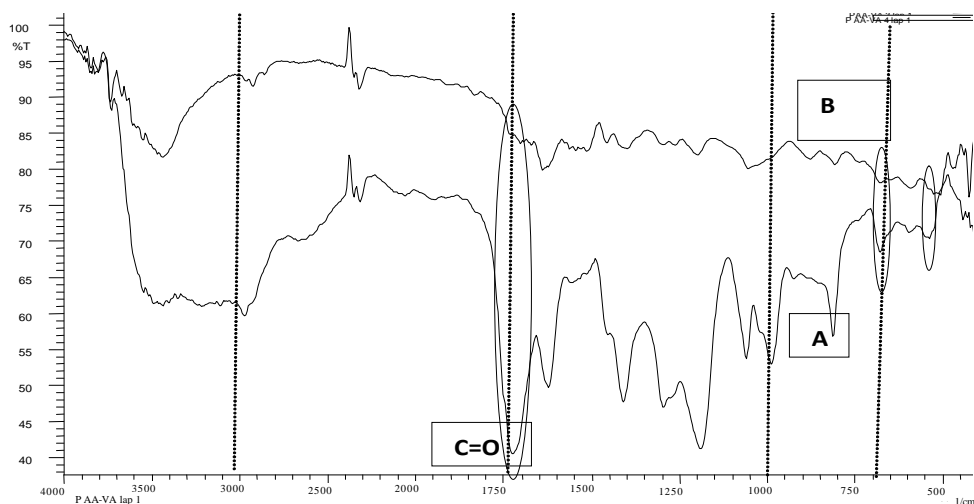
Gambar 3, kopolimer menunjukkan karakteristik dari vibrasi ulur dari $-OH$ pada 3500 cm^{-1} hingga 3300 cm^{-1} , vibrasi ulur dari gugus senyawa vinil $C=C$ pada 1624 cm^{-1} ($1645\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$), gugus $C-O-C$ dari ether pada 1050 cm^{-1} hingga 1000 cm^{-1} , senyawa ester dapat ditunjukkan oleh vibrasi ulur dari $C=O$ pada 1720 cm^{-1} dan $O-C-O$ bend pada 645 cm^{-1} hingga 575 cm^{-1} .

Gugus karboksilat $C-C=O$ bend ditunjukkan pada bilangan gelombang 550 cm^{-1} hingga 465 cm^{-1} , $O-C=O$ bend pada 700 cm^{-1} hingga 590 cm^{-1} . Gugus karboksilat mempunyai kemampuan untuk membentuk ikatan koordinasi dengan ion logam yang berinteraksi secara elektrostatis dengan polimer dan tertahan dalam sel [22,23]. Reaksi antara asam polielektrolit (PAA, misalnya) dan ion logam membentuk garam logam. Pembentukan garam tersebut melibatkan perubahan dari susunan gugus karboksil dan akan membentuk struktur $C=O$ yang terlokalisasi (Gambar 2) menjadi struktur ionisasi simetris [22]. Hasil dari pengukuran dengan *Attenuated total reflectance infrared Spectrum (ATR)* terhadap poliasam akrilat (PAA)-MO (oksida logam) menunjukkan reaksi yang cepat, dengan konversi dari gugus $-COOH$ (pada 1717 cm^{-1}) membentuk gugus $-COO^-$ (bilangan gelombang antara 1500 dan 1600 cm^{-1}). Tidak adanya bilangan gelombang 1235 dan 1170 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan hidrogen antara gugus OH dan CO , sehingga menghasilkan pembentukan garam (Cu^+). Sebaliknya, bilangan gelombang yang muncul sekitar 1400 cm^{-1} tetap tidak berubah karena gugus CH_2 dan CH tidak terlibat dalam reaksi [23,24].

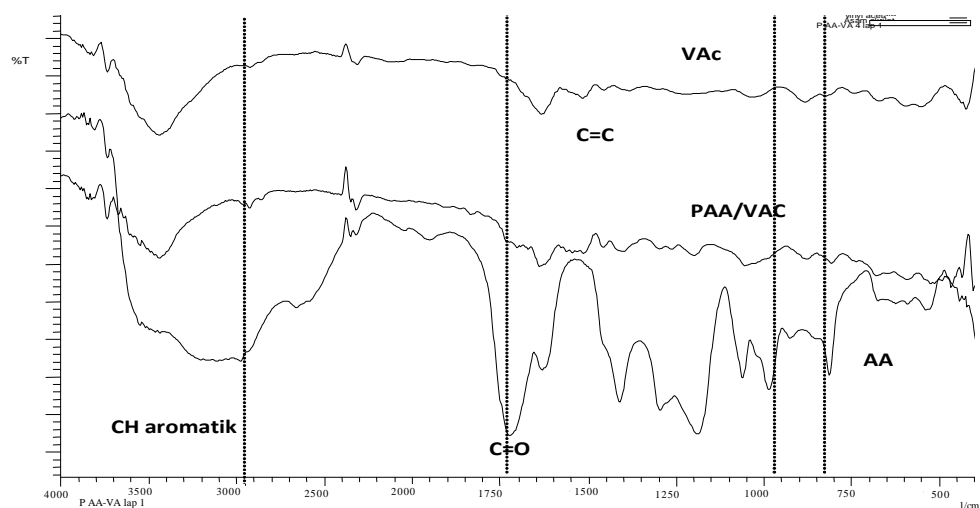
Dari Gambar 3, terlihat adanya pemutusan ikatan rangkap ($C=C$) atau adisi dan munculnya daerah 1604 cm^{-1} yang membuktikan bahwa telah terbentuk kopolimer. Dari Gambar 4, terlihat bahwa pada perbandingan mol $1:2$ mol AA/VAc, gugus $C=O$ dari karboksilat memiliki puncak yang tajam pada bilangan gelombang 1724 cm^{-1} dan adanya bilangan gelombang 594 cm^{-1} , sedangkan sebagai



Gambar 3. *FT-IR spectra* dari kopolimer vinil asetat dan asam akrilat dengan variasi konsentrasi Cu, A. Cu 15%, B. Cu 5% dan C. Cu 1%



Gambar 4. FT-IR spectra dari kopolimer vinil asetat dan asam akrilat dengan perbandingan mol : A. 1:2 mol dan B. 1:1 mol



Gambar 5. FT-IR spectra asam akrilat (AA), vinil asetat (VAc) dan kopolimer vinil asetat dan asam akrilat (PAA/VAc)

gugus CH_2 vinil muncul diperkuat pada bilangan gelombang 923 cm^{-1} .

Dari Gambar 5, terlihat bahwa terjadi pemutusan ikatan rangkap ($\text{C}=\text{C}$) atau adisi dengan tidak munculnya bilangan gelombang 1624 cm^{-1} pada kopolimer PAA/VAc. Hal ini menunjukkan telah terbentuk kopolimer PAA/VAc. Selain itu, dapat dilihat bahwa gugus $\text{C}=\text{O}$ dari asam akrilat tidak muncul pada kopolimer PAA/VAc, yaitu pada bilangan gelombang 1717 cm^{-1} , menunjukkan bahwa telah terbentuk ikatan antara logam dengan asam akrilat (PAA-CuO), dimana daerah serapan COO^- antara 1500 cm^{-1} dan 1600 cm^{-1} terbentuk [24].

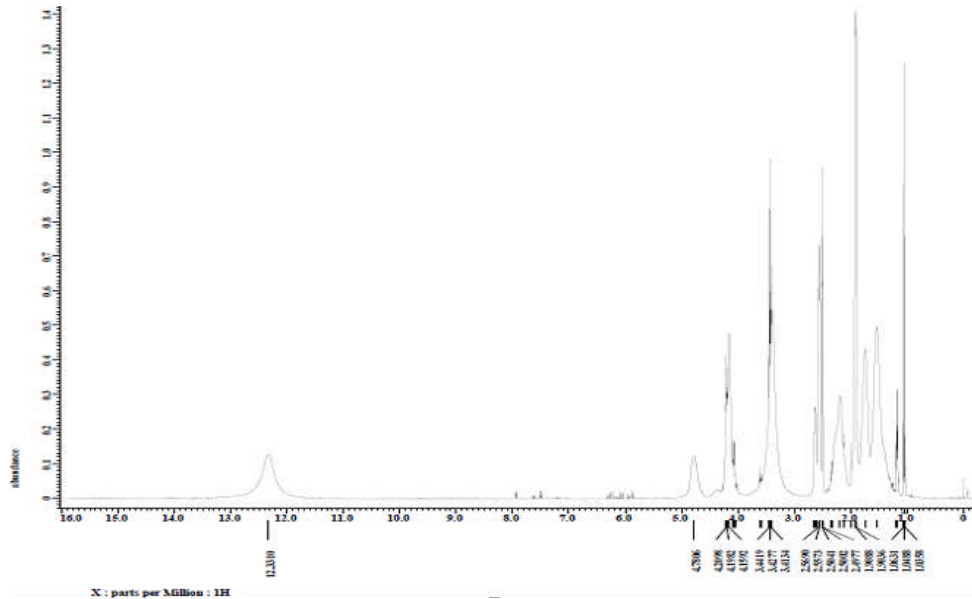
Analisis Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Analisis spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari kopolimer vinil asetat dan asam akrilat dilakukan untuk melihat jenis dan nomor dari atom hidrogen dalam polimer biosida. Gambar 6 menunjukkan spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari kopolimer vinil asetat dan asam akrilat dengan perbandingan mol

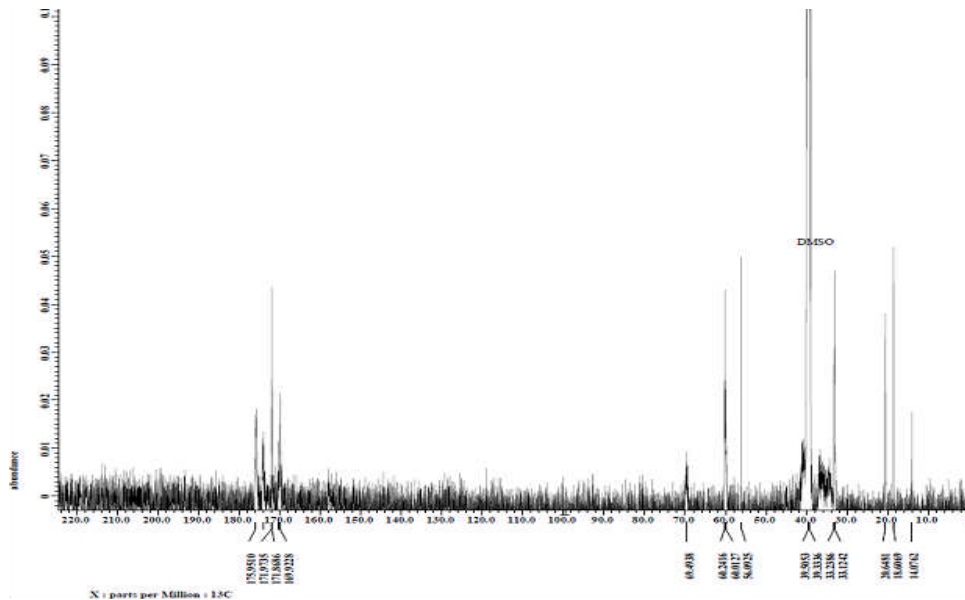
1:1. Sedangkan pada Gambar 7 menunjukkan spektrum $^{13}\text{C-NMR}$.

Dari kedua gambar tersebut, dapat dilihat gugus karbonil dari poli asam akrilat (PA) dan polivinil asetat (PVAc) muncul sebagai *singlet* tajam, tetapi untuk kopolimer gugus karbonil dari keduanya muncul sebagai *multiplet*. Pada senyawa kopolimer, gugus karbonil dari asam akrilat muncul rendah ($\delta 175,9510\text{ ppm}$) dibandingkan dengan vinil asetat ($\delta 171,8686\text{ ppm}$) karena adanya pemberian elektron gugus metil pada karbon gugus karbonil dari vinil asetat menyebabkan *shielding* dari gugus karbonil [25]. Karbon karbonil dari vinil asetat muncul sebagai *multiplet* ($\delta 171,87\text{ ppm}$).

Analisis $^1\text{H-NMR}$ pada pergeseran kimia area *downfield* ($\delta 12,05\text{ ppm}$) menunjukkan gugus karboksilat dari asam akrilat dengan puncak yang lemah, sedangkan pergeseran kimia terjadi juga pada gugus vinil asetat ($\delta 4,29\text{ ppm}$). Hal tersebut menunjukkan telah terjadi pembentukan kopolimer dikarenakan terjadi *deshielding* (atom hidrogen lebih terbuka



Gambar 6. Spektrum 1H-NMR kopolimer vinil asetat -ko-asam akrilat (VAc-ko-AA)



Gambar 7. Spektrum 13C-NMR kopolimer asam akrilat-ko-vinil asetat (VAc-ko-AA)

karena adanya atau berdekatan dengan keelektronegatifitasan yang tinggi, semakin ke kiri semakin meningkat tingkat elektronegatifitasnya) [25]. Sedangkan pergeseran kimia juga terjadi pada δ 1-2,5ppm (CH_3/CH_2) sebagai *multiplet*.

Tabel 1. Kandungan tembaga (Cu) dari poli(vinilasetat-ko-asam akrilat-Cu)

Cu ₂ O (wt%)	Vinil asetat : asam akrilat (mol)	Kandungan Cu (ppm)
15	1 : 2	1251
15	1 : 1	1234
5	1 : 1	2251
1	1 : 1	1155

Analisis Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

Pada penelitian ini juga, dilakukan analisis kandungan tembaga (Cu) untuk melihat penempelan dari (Cu) kedalam poli(vinil asetat-ko-asam akrilat-Cu). Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 1 yang menunjukkan adanya penempelan Cu₂O pada senyawa kopolimer vinil asetat dan asam akrilat.

KESIMPULAN

Preparasi Poli(asam akrilat-co-vinil asetat) dengan variasi perbandingan mol antara asam akrilat dengan vinil asetat dan variasi kandungan Cu telah

dilakukan. Tidak adanya puncak pada 1604 cm⁻¹ yang mengindikasikan C=C, menunjukkan bahwa poli(asam akrilat-co-vinil asetat-Cu) telah terbentuk dan tidak munculnya gugus karbonil pada spektrum poli(asam akrilat-co-vinil asetat-Cu). Dari penelitian ini, mengindikasikan bahwa poli(asam akrilat-co-vinil asetat-Cu) merupakan biosida yang berpotensi untuk *biofouling*.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada pemberi dana serta personal yang mendukung terlaksananya penelitian dan penulisan, khususnya kepada Saudari Anni Chusnaeni dan Juwita Ratna Sari.

DAFTARACUAN

- [1]. "What Is Fouling," *www.international-marine.com*. [Online]. Available: http://www.international-marine.com/Paint Guides/What_Is_Fouling.pdf. [Accessed: 04-Nop-2013].
- [2]. S. Lee, J. Chung, H. Won, D. Lee, and Y.-W. Lee, "Analysis of antifouling agents after regulation of tributyltin compounds in Korea," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1318–1325, Jan. 2011.
- [3]. J. L. Zhou, "Occurrence and persistence of antifouling biocide Irgarol 1051 and its main metabolite in the coastal waters of Southern England," *Sci. Total Environ.*, vol. 406, no. 1–2, pp. 239–246, Nov. 2008.
- [4]. L. D. Chambers, K. R. Stokes, F. C. Walsh, and R. J. K. Wood, "Modern approaches to marine antifouling coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 3642–3652, Dec. 2006.
- [5]. T. C. S. P. Ltd., C. C. P. Ltd., and J. A. Lewis, "Antifouling Performance Standars for The Maritime Industry Development of A Framework for The Assesment, Approval and Relevance of Effective Products," 2007.
- [6]. H. Monfared and F. Sharif, "Design guidelines for development of tin-free antifouling self-polishing coatings using simulation," *Prog. Org. Coatings*, vol. 63, no. 1, pp. 79–86, Jul. 2008.
- [7]. S. Brooks and N. Waldoock, "The use of copper as a biocide in marine antifouling paints," in *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, C. Hellio and D. M. Yebra, Eds. Boca Raton, FL, USA: Woodhead Publishing Limited, 2009, p. 784.
- [8]. B. T. Watermann, B. Daehne, S. Sievers, R. Dannenberg, J. C. Overbeke, J. W. Klijnstra, and O. Heemken, "Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling coatings," *Chemosphere*, vol. 60, no. 11, pp. 1530–1541, Sep. 2005.
- [9]. M. Nendza, "Hazard assessment of silicone oils (polydimethylsiloxanes, PDMS) used in antifouling-/foul-release-products in the marine environment," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 54, no. 8, pp. 1190–1196, Aug. 2007.
- [10]. C. Bressy, C. Hugues, and A. Margailan, "Characterization of chemically active antifouling paints using electrochemical impedance spectrometry and erosion tests," *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, no. 1, pp. 89–97, Jan. 2009.
- [11]. S. M. Olsen and S. M. Olsen, *Controlled release of environmentally friendly antifouling agents from marine coatings*. Technical University of Denmark (DTU), 2009.
- [12]. R. S. Dubey, N. J. Singh, A. G. Kaparwan, and S. D. Kadam, "A Review on Marine Bio-fouling and Progress in Antifouling Coatings," *Variorum*, vol. 1, no. 1, pp. 1–15, 2010.
- [13]. E. K. Oikonomou, Z. Iatridi, M. Moschakou, P. Damigos, G. Bokias, and J. K. Kallitsis, "Development of Cu²⁺- and/or phosphonium-based polymeric biocidal materials and their potential application in antifouling paints," *Prog. Org. Coatings*, vol. 75, no. 3, pp. 190–199, Nov. 2012.
- [14]. F. M. Silva, E. L. Lima, and J. C. Pinto, "Acrylic acid/vinyl acetate suspension copolymerizations. I. Partition coefficients for acrylic acid," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 3, pp. 1077–1088, Aug. 2004.
- [15]. K. B. R. Devi and R. Madivanane, "Normal Coordinate Analysis Polyvinyl Acetate," *IRACST – Eng. Sci. Technol. An Int. J.*, vol. 2, no. 4, pp. 795–799, 2012.
- [16]. H. J. Naghash, S. Mallakpour, and N. Mokhtarian, "Synthesis and characterization of silicone-modified vinyl acetate–acrylic emulsion copolymers," *Prog. Org. Coatings*, vol. 55, no. 4, pp. 375–381, Apr. 2006.
- [17]. N. Singh and A. Turner, "Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles," *Environ. Pollut.*, vol. 157, no. 2, pp. 371–376, Feb. 2009.
- [18]. J. Gradd and M. Cameron, "Antifouling biocides in marinas: Measurement of Copper Concentrations and Comparison to model predictions for Eight Auckland Sites. Prepared by NIWA for Auckland Council technical report TR2012/033.," Auckland, 2012.
- [19]. C. Zaldívar, O. del Sol, and G. D. Iglesias, "On the preparation of acrylic acid/vinyl acetate copolymers with constant composition — 1. Copolymerization reactivity ratios," *Polymer (Guildf.)*, vol. 39, no. 1, pp. 245–246, Jan. 1998.
- [20]. A. Rudin and P. Choi, "Chapter 9 - Copolymerization," A. R. B. T.-T. E. of P. S. & E.

- (Third E. Choi, Ed. Boston: Academic Press, 2013, pp. 391–425.
- [21]. R. Faust, “3.15 - Cationic Polymerization of Nonpolar Vinyl Monomers,” K. M. B. T.-P. S. A. C. R. Möller, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2012, pp. 501–526
- [22]. H.-S. Wu and H.-C. Jone, “Kinetic Study and Characterization of Poly(acrylic acid) and Metal Oxide,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 6, pp. 2006–2011, Jun. 1997.
- [23]. X. Qi, X. Jia, Y. Yang, and L. Niu, “Formation and recovery of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} macromolecular complexes with polystyrene and acrylic acid,” *Hydrometallurgy*, vol. 96, no. 4, pp. 269–274, May 2009.
- [24]. H. Hu, J. Saniger, J. Garcia-Alejandre, and V. M. Castaño, “Fourier transform infrared spectroscopy studies of the reaction between polyacrylic acid and metal oxides,” *Mater. Lett.*, vol. 12, no. 4, pp. 281–285, Nov. 1991.
- [25]. A. S. Brar and Sunita, “Determination by ^{13}C -NMR spectroscopy of the microstructure of copolymers of acrylic acid with vinyl acetate,” *Eur. Polym. J.*, vol. 27, no. 1, pp. 17–20, 1991