

**EXTRACCIÓN SELECTIVA DE IONES METÁLICOS MEDIANTE EL USO DE
MEMBRANAS POLIMERICAS**



**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD DEL CAUCA
POPAYÁN
2019**

EXTRACCIÓN SELECTIVA DE IONES METÁLICOS MEDIANTE EL USO DE MEMBRANAS POLIMERICAS

Trabajo de tesis presentado como
requisito parcial para optar al título de Magíster en Ciencias - Química

Presentado por
CARMEN LUCIA LÓPEZ SOLIS

Director:
Dr. GERMÁN CUERVO OCHOA
Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos
Departamento de Química
Universidad del Cauca

Asesor:
Dr. JAIME MARTIN FRANCO
Grupo de Investigación de Productos Naturales
Departamento de Química
Universidad del Cauca

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
UNIVERSIDAD DEL CAUCA
POPAYÁN
2019

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	5
3.1 EXTRACCIÓN DE METALES EN COLOMBIA.....	5
3.2 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL ORO.....	6
3.3 POLIMEROS.....	6
3.4 MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	8
3.4.1 MEMBRANAS POLIMERICAS PARA EXTRACCIÓN.....	9
3.4.2 MEMBRABAS LÍQUIDAS.....	10
3.4.3 POLIMEROS MODIFICADOS Y MEMBRANAS DE EXTRACCION.....	10
3.5 RUTAS SINTETICAS PARA OBTENER POLIMEROS MODIFICADOS.....	13
3.5.1 Síntesis de un ácido carboxílico a partir de reactivo de Grignard.....	13
3.5.2 Bromación y sustitución nucleofílica para introducir un grupo hidroxilo.....	13
3.5.3 Polimerización por adición vía radicales libres.....	15
3.5.4 Formación de imina a partir de la reacción entre una amina y un.....	15
3.5.5 Funcionalización de un polímero con una amina.....	16
4. OBJETIVOS.....	18
4.1 OBJETIVO GENERAL.....	18
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
5. METODOLOGÍA.....	19
5.1 REACTIVOS, EQUIPOS Y MATERIALES.....	19
5.1.1 Reactivos.....	19
5.1.2 Equipos y materiales.....	20
5.2 SINTESIS DEL POLÍMERO.....	20
5.2.1 Síntesis del ácido-4-pentenóico a partir de un reactivo de Grignard.....	20
5.2.2 Síntesis del ácido-3-bromo-4-pentenóico.....	21
5.2.3 Síntesis del ácido-3-hidroxi-4-pentenóico.....	21
5.2.4 Polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenóico.....	21
5.2.5 Síntesis de 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.....	22
5.2.6 Funcionalización del polímero con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.....	22
5.3 FABRICACIÓN DE LA MEMBRANA.....	22
5.4 COMPORTAMIENTO DE LA MEMBRANA HACIA IONES DE Au ³⁺	23

5.4.1	Determinación del efecto del pH de las soluciones	23
5.4.2	Estabilidad de la membrana y el polímero en función del pH	23
5.4.3	Estabilidad de la membrana frente al número de ciclos de extracción	24
5.5	EVALUACIÓN DEL GRADO DE SELECTIVIDAD DE LA MEMBRANA.....	24
6.	RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	25
6.1	SINTESIS DEL POLIMERO.	25
6.1.1	Síntesis del ácido-4-pentenóico a partir de un reactivo de Grignard.....	25
6.1.2	Síntesis del ácido 3-hidroxi-4-pentenoico.....	29
6.1.3	Polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico y ácido-2,4-pentadienoico (5 y 5').	31
6.1.4	Síntesis de 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol	33
6.1.5	Funcionalización del polímero con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	37
6.2	FABRICACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	42
6.3	COMPORTAMIENTO DE LAS MEMBRANAS HACIA LOS IONES DE Au ³⁺	43
6.3.1	Efecto de la composición de las membranas sobre el porcentaje de extracción de iones Au ³⁺	43
6.3.2	Efecto del espesor de las membranas sobre el porcentaje de extracción de iones Au ³⁺	47
6.3.3	Estabilidad de la membrana polimérica frente a pH ácidos	49
6.3.4	Estabilidad de la membrana polimérica frente a varios ciclos de extracción.....	52
6.4	EVALUACIÓN DEL GRADO DE SELECTIVIDAD DE LA MEMBRANA.....	53
7.	CONCLUSIONES	55
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro IR del ácido-4-pentenoico (3).....	26
Figura 2. Espectro MS del ácido-4-pentenoico (3).....	27
Figura 3. Espectro RMN ¹ H del ácido-4-pentenoico (3).	27
Figura 4. Espectro RMN ¹³ C y DEPT 135 del ácido-4-pentenoico (3).	28
Figura 5. Espectro IR del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico (5).	30
Figura 6. Espectro MS del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.	30
Figura 7. Espectro IR del producto de polimerización de 5 y 5*.	32
Figura 8. Espectro IR del producto de polimerización tratado con H ₂ SO ₄ /H ₂ O.	32
Figura 9. Espectro MS del producto de polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.	33
Figura 10. Espectro IR del producto 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	34
Figura 11. Espectro RMN 1H del producto 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	35
Figura 12. Espectro RMN ¹³ C y DEPT 135 del producto 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	36
Figura 13. Espectro IR polímero funcionalizado con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	38
Figura 14. Espectro RMN ¹ H del polímero funcionalizado con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	39
Figura 15. Espectro RMN ¹³ C del polímero funcionalizado con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	39
Figura 16. Espectro MS del polímero funcionalizado con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	40
Figura 17. DSC del poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	41
Figura 18. TGA del poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	41
Figura 19. Membrana fabricada instalada en las celdas de trabajo.	42
Figura 20. Variación de la concentración en la fase aceptora y en la fase donora respecto al tiempo (72 h) con la membrana de composición 1: 20% _{polímero} , 30% _{PVC} , 47% _{NPOE} , 3% _{TFB-Na}	43
Figura 21. Variación de la concentración en la fase aceptora y en la fase donora respecto al tiempo (108 h) con la membrana de composición 1: 20% _{polímero} , 30% _{PVC} , 47% _{NPOE} , 3% _{TFB-Na}	44
Figura 22. Variación de la concentración en la fase donora respecto al tiempo (72 h) con la membrana de composición 2: 20% _{polímero} , 47% _{PVC} , 33% _{NPOE}	45
Figura 23. Porcentaje de extracción de Au ³⁺ respecto al espesor de membrana 50 μm, 100 μm y 200 μm.	48
Figura 24. Potencial de membrana variando el pH una unidad cada 20 minutos. Membrana de composición 1: 20% _{polímero} , 30% _{PVC} , 47% _{NPOE} , 3% _{TFB-Na}	49
Figura 25. Espectro IR de la membrana en diferentes valores de pH. Espectro verde pH 7.0, espectro rojo pH 1.0.	50
Figura 26. Espectro IR del del poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol en contacto con solución acuosa a pH 1.0.	51
Figura 27. Porcentajes de extracción de oro en tres ciclos de 108 h cada uno, realizados con la misma membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na.	52

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis de polímero de quitosano modificado. a) adición de MB. b) entrecruzamiento y formación de los sitios de reconocimiento de Au (III) [40].	11
Esquema 2. Formación de ácidos carboxílicos a partir de un reactivo de Grignard	13
Esquema 3. Halogenación alílica por vía radicalaria a) rompimiento hemolítico del peróxido de benzoilo para formar el radical iniciador b) etapas de propagación y terminación.	14
Esquema 4. Formación de un alcohol por sustitución nucleofílica	15
Esquema 5. Polimerización por adición vía radicales libres.	15
Esquema 6. Formación de una imina a partir de una amina y un aldehído.	16
Esquema 7. Formación de amida a partir de un ácido carboxílico.	17
Esquema 8. Polímero sintetizado bajo la ruta diseñada	22
Esquema 9. Síntesis del ácido-4-pentenoico.	25
Esquema 10. Fragmentaciones obtenidas en el espectro MS del compuesto 3.	26
Esquema 11. Síntesis del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.	29
Esquema 12. Mecanismo de eliminación E2 para el ácido-3-bromo-4-pentenoico.	30
Esquema 13. Polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico y ácido-3,4-pentadienoico.	31
Esquema 14. Hidratación del doble enlace en el copolímero 6.	32
Esquema 15. Síntesis del 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol (8)	33
Esquema 16. Formación del complejo [52]	37
Esquema 17. Funcionalización del polímero 7 con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.	37

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones del MS-GS	20
Tabla 2. Composición de la membrana 4, 5 y 6.	46
Tabla 3. Porcentaje de extracción (%) con las membranas de composición 4, 5 y 6.	46
Tabla 4. Porcentaje de extracción con las membranas de composición 4, 5 y 6	47
Tabla 5. Porcentajes de extracción de iones metálicos empleando la membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na. Tiempo de contacto 72 h	53

LISTA DE ACRONIMOS

MME	Ministerio de Minas y Energía
Da	Dalton
PIM	Membrana polimérica de inclusión
PVC	Policloruro de vinilo
TCA	Triacetato de celulosa
NPOE	2-nitrofenil octil éter
ECH	Epiclorhidrina
SLM	Membrana líquida soportada
M	Molar
AIBN	2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo)
PEM	Membrana de intercambio protónico
NBS	N-bromosuccinimida
ATR	Reflectancia total atenuada
IE	Impacto electrónico
ES	Electro spray
RMN ¹³C	Resonancia magnética nuclear carbono trece
RMN ¹H	Resonancia magnética nuclear protónico
IR	Espectroscopia infrarroja
THF	Tetrahidrofurano
h	Horas
TFB-Na	Tetrafenilborato de sodio
MES	2- (N-morfolino) ácido etanosulfónico
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
MS	Espectrometría de masas
pm	Peso molecular
DEPT	Mejora sin distorsión por transferencia de polarización
DMF	Dimetil formamida
DMS	Dimetil sulfóxido
POB	Peróxido de benzoilo
S_N2	Sustitución nucleofílica bimolecular
E2	Eliminación bimolecular
°C	Grados Celsius
g	Gramos
mL	Mililitros
CO₂	Dióxido de carbono
μL	Microlitros
ppm	Partes por millón

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1. Ciclo catalítico del DMF en la formación de cloruros de ácido.....	59
ANEXO 2. Curva de calibración de Au y tabla de datos para las figuras 20 y 21.....	60
ANEXO 3. Curva de calibración de Au y tabla de datos para experimento por 72 h con membrana de composición 2: 20% polímero, 47% PVC y 33% NPOE, con la cual se estudió el efecto que tiene el TFB-Na.....	61
ANEXO 4. Curva de calibración de Au y tabla de datos para experimento por 72 h con membrana de composición 4, 5 y 6, para evaluar el efecto de aumentar el % de polímero y eliminar el NPOE.....	61
ANEXO 5. Curva de calibración de Au y tabla de datos para experimento por 72 h con membrana de composición 7, 8 y 9, para evaluar el efecto de aumentar el % de polímero.....	62
ANEXO 6. Tabla de datos para experimento por 72 h con membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na, para evaluar el efecto de espesor de la membrana.....	62
ANEXO 7. Estructuras planteadas para los polímeros sintetizados.....	63
ANEXO 8. Curvas de calibración para los metales evaluados como interferentes.....	63

RESUMEN

En este trabajo de investigación se sintetizó y caracterizó el polímero poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol con estructura activa, el cual no se ha reportado en la literatura. El material sintetizado se empleó en la fabricación de membranas que se usaron en la extracción de metales mostrando selectividad hacia iones de oro.

La síntesis del polímero inicio con la formación del ácido 4- pentenoico a partir del reactivo de Grignard del 4-bromo-1-buteno y dióxido de carbono, seguido de una bromación alílica y formación de un alcohol por sustitución S_N^2 para obtener el ácido 3-hidroxi-4-pentenoico, que fue polimerizado vía radicales y el producto funcionalizado con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol, obtenido mediante condensación de 1,2-ciclohexanodiamina y salicilaldehído. La caracterización de los productos intermedios y de los polímeros se realizó por técnicas de espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido.

El polímero final sintetizado se utilizó en la fabricación de membranas, con las cuales se construyeron celdas para extraer diferentes iones metálicos y se procedió a estudiar el comportamiento de las membranas fabricadas según su composición y en diferentes medios de reacción; también, se determinó los porcentajes de extracción de diferentes metales y con ello la selectividad de la membrana. En particular, se estableció el porcentaje de extracción de oro en función del tiempo y el número de ciclos de reutilización de la membrana.

Finalmente, se concluyó que la membrana es resistente a medios de trabajo con valores de pH fuertemente ácidos, que es posible usarla hasta un tercer ciclo sin una disminución considerable en el porcentaje de extracción y que en un solo ciclo se puede alcanzar hasta un 78.6% de extracción de oro de manera selectiva. En consideración a lo expuesto, el sistema estudiado promete excelentes perspectivas para la extracción selectiva de iones metálicos de interés comercial, con grandes ventajas a nivel ambiental y sanitario.

1. INTRODUCCIÓN

La extracción de metales es una actividad que cada vez cobra mayor interés en el ámbito económico en nuestro país y en todo el mundo. Atención especial ha recibido la extracción de los metales con valor agregado por sus propiedades específicas de resistencia a la corrosión y oxidación, alta conductividad, maleabilidad y ductilidad; tal es el caso de los metales preciosos, especialmente oro, plata, paladio y platino.

Debido a la alta demanda de los metales preciosos en numerosos sectores de la industria y a la necesidad de contar con procesos que sean menos ofensivos con el medio ambiente y que permitan reducir el nivel de sustancias con altos niveles de toxicidad para el ser humano, se están desarrollando nuevas tecnologías y materiales que permitan obtener altos rendimientos para que sean competitivas con las técnicas tradicionales de extracción. En el caso específico del oro, es urgente reemplazar los procesos de cianuración y extracción con mercurio debido al enorme daño ambiental y de salud en humanos y otras especies que esas sustancias han producido. Según estudios realizados por Blesa, M. [1], el volumen que se usa en los procesos de extracción, sobrepasa las 1400 toneladas al año y han dejado daños irreparables, convirtiendo a Colombia en el segundo país del mundo con mayores índices de contaminación con mercurio.

Durante las últimas décadas, ha cobrado gran importancia el empleo de membranas poliméricas para la extracción de metales. Con esta tecnología se ha logrado obtener porcentajes de extracción superiores al 90%, con las ventajas adicionales de mejorar la selectividad del proceso y la menor afectación del medio ambiente, debido a la escasa cantidad de residuos que se generan con esta tecnología. Las membranas son construidas principalmente con una base polimérica para dar soporte, un plastificante para permitir el flujo a través de ellas y un acarreador que normalmente es un ionóforo. Un campo menos estudiado es la construcción de membranas en donde el polímero dentro de su estructura tenga grupos quelantes capaces de interactuar con los iones de interés, aumentando el número de sitios activos, mejorando la conductividad iónica y a su vez, dando la resistencia necesaria para usar dichas membranas por varios ciclos.

Por tal razón la síntesis de materiales poliméricos que cumplan con las características estructurales y de composición para la eficiente interacción con iones metálicos, es un campo que debe ser estudiado y desarrollado con mayor profundidad.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La extracción de metales preciosos, es una actividad de gran alcance e importancia para el sector económico y productivo de numerosos países en el mundo. En Colombia el 40% del territorio esta concesionado o solicitado para la extracción de dichos metales, lo que lo convierte en un “país minero” y esto va de acuerdo al “Plan Nacional de Desarrollo Minero y Política Ambiental Visión Colombia 2019”, en el que se destaca la producción de oro, que ha sobrepasado las 60 toneladas por año[2]. En el caso del oro, las metodologías empleadas para esta actividad han sido muy cuestionadas; especialmente, por el proceso de extracción, en el que se emplean sustancias altamente tóxicas, como el cianuro de potasio en el proceso de lixiviación y el mercurio en la amalgamación, considerando además, que estas metodologías se complementan, para lograr un mayor rendimiento en la extracción del metal precioso.

El mercurio y el cianuro generan impactos desastrosos en el aire, agua y suelo, ocasionando simultáneamente, problemas ambientales y de salud pública muy graves, por ser el primero un metal pesado bioacumulable, cuyo efecto nocivo trasciende hasta generaciones futuras y el segundo, un veneno de acción inmediata cuando entra en contacto con el entorno.

El desarrollo tecnológico para la extracción del oro, ha tenido en los últimos años un gran avance, favoreciendo las actividades de las compañías mineras. Sin embargo, aún siguen ocurriendo accidentes, especialmente en los países subdesarrollados, en los que se genera contaminación, con gran impacto ambiental y social. También continúan dándose malas prácticas de extracción, que no se ajustan a las normas internacionales, para el cuidado del medio ambiente, un ejemplo de esto es el proyecto minero Angostura en el departamento de Santander, el cual proyectaba usar 40 toneladas de cianuro al día durante 15 años. Los reportes sobre la contaminación causada con mercurio y cianuro[1], son impactantes por el daño causado, concluyendo en la urgencia de declarar prioritaria la prohibición del uso de estas sustancias en las labores de minería, porque además de los accidentes reiterados desde la década de los 80's, aún se carece de la debida supervisión, en la mayoría de los países, alrededor del mundo.

En el contexto nacional, 96 tanques de cianuro de sodio cayeron, el 31 de agosto del 2008, al río Magdalena, principal fuente hídrica de Colombia. A esto se suma, según información del Programa de Producción Más Limpia, del Ministerio de Medio Ambiente, que en el Chocó, se contaminan con aproximadamente, dos toneladas de mercurio al año la mayoría de las fuentes hídricas y al menos, diecinueve ríos en cinco departamentos han sido contaminados con mercurio[3]. Un estudio reciente detectó hidrocefalia en niños, derivada de la exposición crónica al mercurio elemental[4]. En el país, muchos accidentes han afectado el recurso hídrico y la biodiversidad, provocando desastres ecológicos y sociales que aún no han sido remediados. Es evidente que la explotación minera sin control afecta de gran manera los sistemas naturales, como la fauna, la flora, los cuerpos de agua, el aire y los suelos, alterando las condiciones del entorno natural, de tal manera que se aumenta la vulnerabilidad de los ecosistemas frente al cambio climático.

Por todo lo anterior, es evidente, necesario y urgente que se realicen estudios sobre la explotación comercial de oro, que señalen alternativas atractivas en lo económico pero que eliminen o por lo menos reduzcan en forma significativa los impactos sanitarios y ambientales que generan las metodologías que actualmente se emplean. En este sentido, la fabricación y utilización de membranas poliméricas de inclusión para la extracción de metales, se perfila como una alternativa con gran potencialidad debido principalmente a que se consiguen separaciones o extracciones con eficiencias similares a las obtenidas mediante la extracción con cianuro, con mercurio y con disolventes, pero sin emplear volúmenes elevados de ellos. Las membranas poliméricas presentan además alta resistencia y podrían usarse por varios ciclos de extracción, limitando considerablemente los costos del proceso. Esta tecnología estaría cumpliendo con los principios de la química verde, en cuanto a la mitigación y prevención de la contaminación y la contribución a la eficiencia de los procesos.

En este proyecto, como alternativa a la utilización de cianuro y mercurio para la extracción de oro, se plantea la síntesis de un polímero, para ser empleado en la construcción de membranas para la extracción de oro a partir de soluciones acuosas.

3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.

3.1 EXTRACCIÓN DE METALES EN COLOMBIA.

Colombia es un país que posee un amplio recurso minero, lo que hace posible una gran actividad de explotación de una amplia variedad de productos de interés comercial e industrial. Colombia se ubica como el quinto exportador mundial de piedras preciosas y metales como oro, plata, platino y algunos minerales metálicos que contienen níquel, cobre, hierro, plomo, zinc, manganeso y titanio. La producción de minerales en Colombia presenta una tendencia creciente; en los últimos años se destaca la exportación de oro, siendo en el 2017 de 41 toneladas, ubicando a Colombia dentro de los primeros quince países productores del mundo. El Ministerio de Minas y Energía (MME) ha definido una lista de once metales de “interés estratégico”, de acuerdo a su demanda, a las características del territorio colombiano y a las tendencias de los mercados internacionales. El oro hace parte de este grupo especialmente por su alta demanda. Lo anterior está de acuerdo con el Plan Nacional para el Desarrollo Minero visión 2019, en el cual el propósito es hacer de la industria minera colombiana una de las más importantes de Latinoamérica y ampliar su participación en la economía internacional, duplicando la cantidad de exportación de carbón y cuadruplicando la exportación de oro.

En el Plan Nacional de Desarrollo Minero 2018-2025 se busca incrementar la producción de minerales y establecer las bases para la minería del futuro, logrando un equilibrio entre la producción y el cuidado del medio ambiente [2]. Se sabe de la problemática medioambiental y de salud pública generada a lo largo de los años por las malas prácticas de extracción de los metales preciosos, especialmente el oro, en donde tanto mineros informales, como artesanales y grandes industrias todavía usan el mercurio y el cianuro en sus técnicas extractivas. A nivel general, se menciona que aproximadamente se emplean 1400 toneladas de mercurio por año [5]. Ya se ha discutido ampliamente sobre la evidente desventaja de estos métodos en cuanto a su toxicidad, por lo cual, el gobierno colombiano desde el año 2014 trabaja, en conjunto con diferentes ministerios y entidades públicas y privadas, para la eliminación definitiva del mercurio en el sector minero e industrial. A través del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible se formuló el Plan Único Nacional de Mercurio, que tiene como objetivo principal eliminar progresivamente el uso del mercurio en procesos industriales y productivos a julio de 2023; por lo cual se debe avanzar en la investigación e innovación de técnicas que garanticen buenos rendimientos de extracción, que sean económicamente viables y se proteja al medio ambiente y la salud humana.

En Colombia se desarrollan investigaciones con el fin de contribuir a la eliminación del uso del mercurio en la industria minera; como los trabajos desarrollados en la Universidad Nacional de Colombia por Naranjo, D.M, en el cual se plantea hidrofobizar selectivamente las partículas de oro y plata, para luego obtener una espuma mineralizada con oro de tamaño grueso, evitando la sedimentación, con lo que se logra una recuperación del 90% [6]. Actualmente se desarrolla un proyecto en el instituto de materiales Cimex, en convenio con Colciencias y la empresa Mineros S.A., que busca una nueva alternativa para reemplazar el mercurio como elemento para extraer oro, principalmente en la minería aluvial, en el que se utiliza un proceso llamada flotación espumante, sistema al que se le suministra aire para formar burbujas, a las cuales se adhieren las partículas de oro

separando el metal precioso de otros minerales [7]. Una alternativa poco estudiada y desarrollada en nuestro país es la utilización de polímeros modificados para llevar a cabo la extracción de metales, esta técnica consiste en sintetizar polímeros o modificarlos de tal manera que contengan grupos que atrapen selectivamente los iones de interés; estas técnicas han arrojado rendimientos hasta de un 95% de extracción y selectividad, mostrando así un alto potencial con impacto científico y ambiental, ya que esta metodología es más limpia y contribuye a la eliminación de sustancias tóxicas.

3.2 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL ORO

El oro es un elemento químico con número atómico 79, ubicado en el grupo 11 de la tabla periódica entre los metales de transición, con configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$. Es brillante, amarillo, blando, pesado, maleable y dúctil, que se caracteriza como un metal noble por su baja reactividad con la mayoría de productos químicos, con sensibilidad frente al cianuro, al mercurio y al agua regia. Presenta un alto punto de fusión y una alta afinidad electrónica [8].

Los estados de oxidación 1+ y 3+ son los más importantes respecto a la formación de compuestos con otras especies, sin embargo se pueden presentar estados de oxidación 2+ y otros superiores. Por ejemplo el Au (V) en el fluoruro AuF_5 , un compuesto inestable, polimérico y diamagnético; y en el anión complejo $[\text{AuF}_6]^-$, que es uno de los oxidantes más fuertes de las especies $[\text{MF}_6]^-$, que presentan una configuración de bajo espín d^6 . Se cree que en la mayoría de compuestos que contienen oro (II), se presenta una valencia mixta, como es el caso del dicloruro de oro que en realidad es el tetrámero $(\text{Au}^I)_2(\text{Au}^{III})_2\text{Cl}_8$ donde aparece Au(III) planocuadrado y Au(I) lineal y su color oscuro se origina por la transferencia de carga entre ambos centros metálicos. La estabilidad de especies y compuestos de oro con estado de oxidación III, se relaciona principalmente con los efectos relativistas sobre los orbitales 5d y 6s.

Dentro de los compuestos más importantes que se forman con el oro, se conocen los tres monohaluros AuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) cuya estructura se define por cadenas en zig-zag, ...X-Au-X..., con puentes angulares Au-X-Au (72° - 90°). El ion dicianoaurato $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ de gran importancia metalúrgica se forma cuando se hace reaccionar oro con disoluciones de cianuros en presencia de aire o agua oxigenada. El Au(III) es d^8 e isoelectrónico con Pt(II), presentando preferencia por la geometría plana cuadrada.

También existen otros aniones planocuadrados del tipo $[\text{AuX}_4]^-$, donde X: $\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$, SCN^- y NO_3^- , este último es uno de los pocos ejemplos donde el ion nitrato actúa como ligando monodentado, al igual que en los complejos equivalentes de Pd(II) y Pt(II). Se conocen cationes complejos con amoníaco, aminas, piridina y con ligandos quelatos como etilendiamina: $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ y $[\text{AuCl}_2(\text{py})_2]^+$. En el complejo $[\text{AuCl}_2(\text{en})_2]^+$ aparece una coordinación poco común para el Au(III) en un entorno octaédrico distorsionado [9].

3.3 POLIMEROS

Los polímeros se definen como macromoléculas compuestas por una o varias clases de unidades químicas llamadas monómeros que se repiten ordenadamente a lo largo de toda una cadena. Entre las características de estos compuestos se destacan su alto peso molecular, estructuras espaciales complejas, flexibilidad de la cadena, la estabilidad química y las excelentes propiedades mecánicas [10].

El número de polimerización promedio (X_n) es el promedio de unidades repetidas en las cadenas poliméricas, está asociado con el número de peso molecular promedio (M_n). Ambos parámetros dependen de la distribución del peso molecular de la muestra; a su vez, influyen sobre la intensidad de las fuerzas electrostáticas por unidad de longitud. En esta consideración, la cantidad total de fuerza atractiva se incrementa proporcionalmente al incremento del peso molecular. El incremento en interacción produce primero cambios en el estado físico. A un peso molecular de aproximadamente 1000 Da, las moléculas empiezan a descomponerse antes de alcanzar su punto de ebullición. Esto significa que la fuerza total entre las moléculas no polares llega a ser más fuerte que sus enlaces covalentes intramoleculares, hasta que se alcanza un valor crítico de X_n . En este punto, la molécula desarrolla propiedades mecánicas tales como resistencia a la tensión, a la elongación, al rompimiento y al impacto [11].

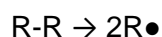
Otra propiedad que se incrementa con el aumento del peso molecular es la viscosidad. Este comportamiento se debe al hecho de que los polímeros de bajo peso molecular tienen libertad para fluir como moléculas simples. A medida que la longitud de la cadena se incrementa, las cadenas empiezan a entrecruzarse, se reduce el flujo y aumenta la viscosidad. Algunas propiedades físicas del polímero son independientes del peso molecular o de la magnitud de las interacciones moleculares, tales como el índice de refracción, color, dureza y densidad.

La polimerización es el proceso químico mediante el cual se obtienen los polímeros. Las reacciones de polimerización se clasifican, según la forma en que se lleva a cabo el proceso y la naturaleza de las reacciones, en polimerización por adición (Poliadición) y polimerización por condensación (Policondensación). En la polimerización por adición, la formación de cadenas se produce a través de la adición de monómeros activados dando lugar a polímeros lineales. En virtud de que la molécula entera del monómero pasa a formar parte del polímero, no se forman subproductos. En la polimerización por condensación la formación de cadenas es mediante reacciones de grupos funcionales, en la cual dos compuestos orgánicos reaccionan químicamente para formar uno de mayor peso molecular, logrando tanto polímeros lineales como polímeros reticulares. En este tipo de polimerización aparecen subproductos de la reacción en forma de moléculas sencillas, ya que parte de la molécula de monómero se pierde cuando pasa a formar parte del polímero.

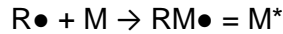
En la formación de polímeros por adición, el mecanismo de reacción es en cadena con tres etapas: la iniciación, en la cual se forman radicales libres debido a la acción de energía química, térmica, electroquímica o fotoquímica. De esta manera se genera una especie reactiva a partir del monómero, que participa en una reacción que la consume y que a su vez genera otra especie similar, de modo que cada reacción depende de la formación de una especie reactiva en la reacción anterior. Las especies reactivas pueden ser radicales, cationes o aniones [12]. La segunda etapa es la propagación o crecimiento de la cadena y la tercera es la terminación, que se puede dar por la combinación de dos radicales o por acción de sustancias inhibidoras. Estas etapas se muestran a continuación:

Iniciación

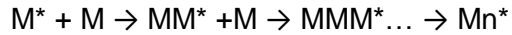
Se crean radicales libres por ruptura homolítica del iniciador



Acción del radical sobre el monómero, para formar el monómero activado

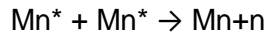


Propagación

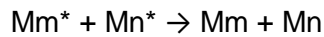


Terminación

Por apareamiento

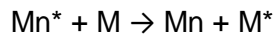


Por desproporción

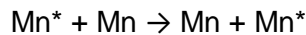


Por transferencia de cadena:

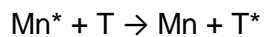
Entre la cadena activa y un monómero



Entre la cadena activa y el polímero



Entre la cadena activa y un agente de transferencia



3.4 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Una vez sintetizado el polímero, se genera la membrana polimérica con las características específicas para la interacción con las especies de interés. Una membrana es una región material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella [15,16]. Dentro de la diversidad de tipos de membranas, las membranas poliméricas constituyen el campo más amplio y desarrollado por sus múltiples aplicaciones y versatilidad, destacando las siguientes características principales: se puede ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros, lo que incide en la permeabilidad y selectividad de las membranas. Además pueden adoptar con facilidad diferentes formas físicas, lo cual presenta una ventaja en el plano tecnológico.

Desde el punto de vista estructural, las membranas poliméricas se dividen en dos grupos haciendo referencia a su estructura interna: membranas porosas y no porosas (densas). Para las membranas porosas, son los parámetros característicos definidos por la estructura porosa y no la naturaleza del polímero los que determinan principalmente el tipo de transporte que pueden ejercer y los que decidirán su grado de selectividad. De manera

contraria, en las membranas densas la naturaleza del polímero será el aspecto fundamental que regirá el transporte ya que las propiedades de solubilidad y difusividad dependen fundamentalmente del material de la membrana, de la naturaleza de los fluidos en contacto y de las posibles interacciones que pueden tener lugar [13, 15].

La principal característica práctica de estas membranas es su propiedad de controlar el paso de sustancias diferentes. Existen dos modelos principales para explicar este fenómeno: el modelo de dilución-difusión y el modelo de flujo a través de los poros [15]. En una membrana densa, el modelo dilución-difusión es el que mejor explica el movimiento de especies, en donde las especies permeables se disuelven en el material que forma la membrana y difunden a través de ella siguiendo un gradiente de potencial químico como fuerza impulsora que induce a las moléculas a moverse de un lado a otro de la barrera semipermeable, dicha fuerza impulsora puede tratarse de un gradiente de presión, un gradiente de actividades o concentración o un gradiente de potencial eléctrico. Y en el caso de las membranas porosas, el modelo de flujo es través de los poros.

Los materiales poliméricos utilizados en la preparación de las membranas son diversos y su selección no es arbitraria sino que depende de las necesidades de la aplicación para la que están destinadas. No obstante, este tipo de polímeros debe ser sintetizado en cada laboratorio debido a lo específico de cada sistema de extracción deseado.

El tipo de técnica empleada para la síntesis de la membrana dependerá fundamentalmente del material utilizado y de la estructura final deseada que, a su vez depende de la forma de separación que se va a poner en práctica. Un proceso destacado es la inversión de fase, basado en el cambio de fase de un polímero que pasa de manera controlada de fase líquida a estado sólido en donde la precipitación por evaporación del disolvente es la más simple de todas. En este caso el polímero se disuelve en un disolvente apropiado y la solución obtenida se distribuye sobre un soporte. Una vez depositada la solución de polímero se deja evaporar el disolvente en una atmósfera adecuada, preferiblemente inerte. A veces se recurre a una mezcla de líquidos tales que uno de ellos pueda disolver el polímero y el otro no. Partiendo de una proporción adecuada en la que el polímero sea soluble, la evaporación progresiva del disolvente provocara su precipitación [13, 16].

3.4.1 MEMBRANAS POLIMERICAS PARA EXTRACCIÓN

Una importante aplicación de las membranas poliméricas es concerniente a la extracción de especies cargadas (cationes o aniones) a partir de soluciones acuosas. Esta aplicación ha hecho que las membranas poliméricas se empleen con gran éxito en la descontaminación de agua [17], en procesos de diálisis [18], en concentración de metales [19] y recientemente han mostrado buen potencial para ser empleadas en procesos de extracción de oro [20, 21]. El interés en el uso de las membranas radica principalmente en el hecho de que se consiguen separaciones o extracciones con eficiencias similares a las obtenidas mediante extracción con disolventes, con la ventaja que la membrana no emplea los altos volúmenes de disolventes, por lo cual se reducen notablemente los costos y además se evita contaminación ambiental, cumpliendo con los principios de la química verde.

La selectividad de una membrana polimérica es una de las propiedades que más interesa a los investigadores y a quienes las emplean en diversas aplicaciones. Esta selectividad depende principalmente de las características del ionóforo empleado. Un ionóforo es una especie química que contiene heteroátomos, los cuales tienen pares electrónicos libres capaces de formar un enlace coordinado con iones metálicos. El ionóforo quelata al ion

metálico formando un complejo cuya estabilidad depende del tamaño y la carga del ion quelatado. Así, un ionóforo tendrá mayor afinidad por uno u otro ion metálico, según sean las características tanto del mismo ionóforo como del ion metálico involucrado. Se han desarrollado membranas con ionóforos para la extracción de zinc [22, 23], cadmio [23], calcio [24], potasio [25], plomo [26], oro [20,21, 27, 28] entre otros.

3.4.2 MEMBRABAS LÍQUIDAS

Entre las membranas poliméricas, las membranas líquidas constituyen una familia especial, debido a que el material que ejerce de barrera entre dos fluidos es otro fluido. Son comparables a los sistemas tradicionales de extracción líquido-líquido, pero con la ventaja de que los procesos de extracción y re-extracción son simultáneos y no es necesario que se alcance el equilibrio [29]. Además, como consecuencia del estado físico de la membrana, los fenómenos de transferencia de masa suelen ser más rápidos ya que se facilitan los procesos de permeación, disolución y difusión.

El concepto de membrana líquida se ha conocido desde hace aproximadamente 40 años y representa un sistema compuesto por un polímero base, generalmente policloruro de vinilo (PVC) [30, 31] o triacetato de celulosa (TCA) [32,33] y un plastificante (éter de nitrofenil octilo, dioctilftalato y muchos otros) [11] que le confiere al sistema la plasticidad necesaria para emplearse en diferentes aplicaciones tecnológicas. Este tipo de membranas se conocen también como membranas poliméricas de inclusión (PIMs) y exhiben excelentes propiedades en cuanto a estabilidad y versatilidad. El polímero y el plastificante proporcionan las condiciones apropiadas para alojar a otras especies que cumplen funciones específicas según la aplicación en la que se emplee la membrana. Para aplicaciones en la extracción de iones metálicos se debe emplear un agente que cumpla la función de extractante y de transportador a través de la membrana; esa especie es generalmente un ionóforo; es decir, un ligando que con una alta selectividad hacia ion de interés. Existe una gran cantidad de ionóforos para cada uno de los iones metálicos [34] o no metálicos [35] que se desee determinar o extraer. Un cuarto componente de las membranas es una sal soluble en el plastificante, que es la encargada de facilitar el intercambio iónico entre la solución de trabajo y la membrana polimérica. Dentro de este tipo de compuestos tenemos por ejemplo los tetrafluoroboratos y las sales de amonio cuaternario.

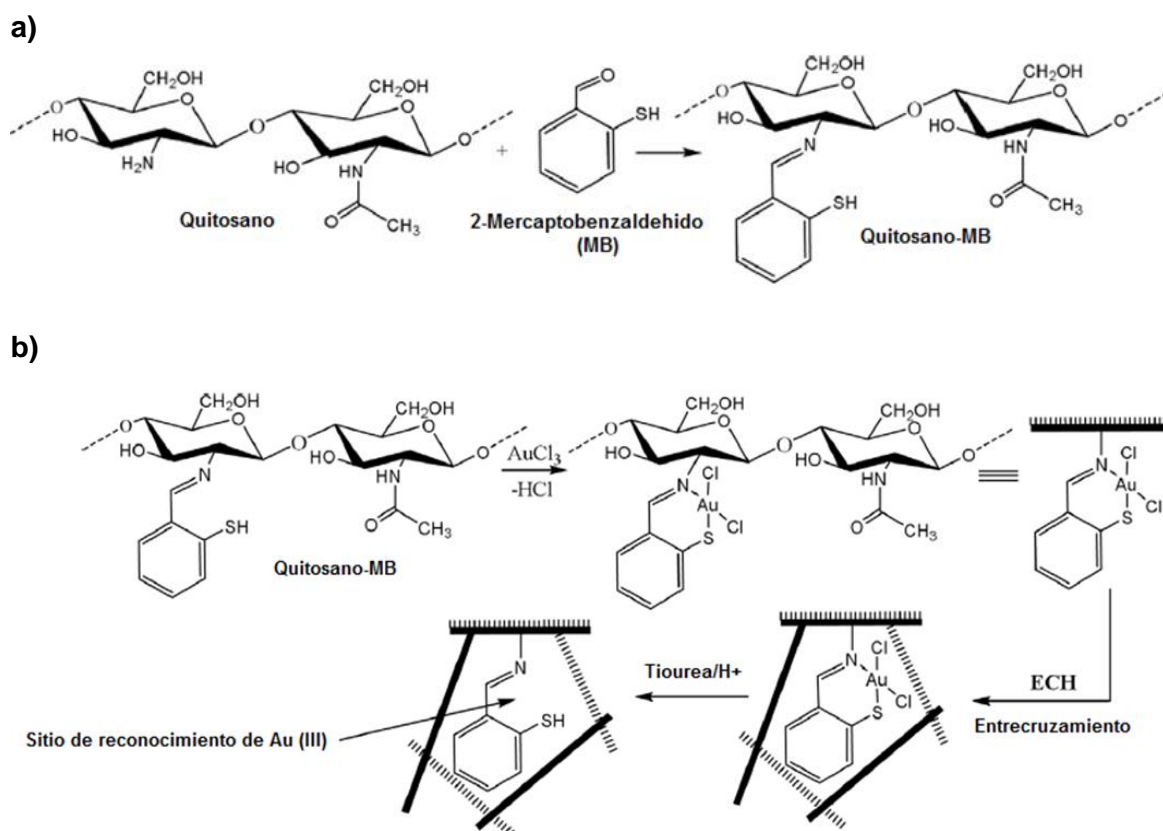
3.4.3 POLIMEROS MODIFICADOS Y MEMBRANAS DE EXTRACCION

Una forma menos estudiada de la fabricación de membranas poliméricas con fines de extracción de metales es la de emplear un polímero modificado o sintetizado, en el cual los grupos funcionales que realizan la función enlazante al metal objetivo hacen parte de la estructura del mismo polímero. Al respecto se han desarrollado trabajos para la extracción o reconocimiento de Fe^{3+} [36], Cd^{2+} [37, 38, 39], Cu^{2+} [37, 38], Pb^{2+} [37, 38, 39], Ni^{2+} [38, 40]. La ventaja de emplear este tipo de estructuras consiste en que la concentración de la especie extractante es apreciablemente mayor en relación a las membranas que emplean ionóforos libres, con lo cual es posible aumentar el rendimiento del proceso de extracción.

En estudios recientes se han modificado diferentes polímeros de origen vegetal y animal con el fin de lograr la extracción de metales preciosos como el oro, la plata y el paladio; cabe mencionar el trabajo realizado por los investigadores M.Monier, M.A. Akl, Wale M.Ali [41], en el cual se modificaron fibras de celulosa de algodón a través de copolimerización

por injerto de poliacrilonitrilo vía radicales libres, usando persulfato de potasio como iniciador y obteniendo las fibras de algodón con injerto. La fibra se modificó con hidracina (C-g-PAH), y después con la inserción de fenil tiosemicarbazida, se obtuvieron las fibras quelatantes de C-PTS. Estas modificaciones con grupos funcionales permiten la captación y posterior extracción de los metales preciosos, logrando así porcentajes de remoción del 98.4% para oro, 76.3% para paladio y 62.5% para plata.

El quitosano también ha sido modificado en varias investigaciones. Un caso particular es la modificación con 2-mercaptobenzaldehído, este polímero se puso en contacto con los iones de Au (III), para generar los sitios específicos de interacción, luego se adiciona un agente entrecruzante, la epiclorhidrina (ECH) con el fin de mejorar la estabilidad del polímero generado, finalmente con una solución de tiourea se lixiviaron los iones de oro, para obtener una especie de plantilla con cavidades de morfología única para interaccionar con los iones de oro como se muestra en el esquema 1. A este tipo de polímeros se les conoce como polímeros de impresión molecular. En este caso se logró un porcentaje de extracción del 95% de oro [42].



Esquema 1. Síntesis de polímero de quitosano modificado. a) adición de MB. b) entrecruzamiento y formación de los sitios de reconocimiento de Au (III) [42].

En ambos casos, tanto en la modificación de la celulosa como en la de quitosano se reporta que al incluir los átomos de azufre en los polímeros se presenta un mayor porcentaje de extracción, ya que se logra la coordinación de los iones de Au (III) con los átomos de nitrógeno y el grupo tiol desprotonado [41,42].

Con cada modificación a los polímeros, además de aumentar la selectividad se logra un mayor porcentaje de extracción. Ejemplo de esto es el polímero *poly-Cys-g-PDA@GPUF*, el cual se fabricó con una espuma de poliuretano que se modificó con grafeno, polidopamina y cisteína para la extracción de oro, platino, paladio y rutenio. En este caso la superficie presenta alta concentración de grupos hidroxilo, imina y tiol; la apreciable ventaja de esta modificación es el bajo costo tanto de poliuretano como del grafeno, su amplia superficie de contacto y su resistencia a medios ácidos y básicos. Con este polímero se logró un 98% de recuperación de los iones de interés [42]. Es importante tener en cuenta que el pH es una variable fundamental de estudio en este tipo de modificaciones, ya que a valores de pH muy bajos los polímeros o membranas podrían degradarse o los sitios de quelatación se protonan y baja el rendimiento de extracción y a pH elevados los metales pueden complejarse y precipitar.

Las drásticas condiciones de trabajo a las cuales las membranas son sometidas, llevan a la pérdida del extractante o degradación de la misma, por lo cual los últimos esfuerzos de la investigación están enfocados en la construcción de membranas que resistan pH fuertemente ácidos, y que sean útiles por varios ciclos, de esta forma puede ser una tecnología competente.

Cada componente que hace parte de una membrana juega un papel definitivo. Una membrana híbrida semi-interpenetrante (SIHM) fue preparada con la mezcla de Triacetato de celulosa (TCA), como soporte polimérico, nitrofeniloctileter (NPOE) como plastificante, ADOGEN®364 como agente extractante, poldimetilsiloxano y un agente entrecruzante, esta composición permitió disminuir la pérdida del transportador y aumentar el número de ciclos de extracción[44].

Una membrana líquida soportada (SLM) para la extracción de Au (I) desde la solución de cianuro alcalino fue construida con una amina primaria N1923 y bis(2-etilhexil)sulfoxido (BESO) en queroseno como transportador y con fluoruro de polivinilideno (PVDF) como soporte de la membrana. En este caso se presenta un efecto sinérgico entre N1923 y BESO para la transferencia y posterior extracción de los iones de interés. Teóricamente la extracción de Au(I) del complejo de $Au(CN)_2^-$ es imposible solo por el efecto que pueda causar la amina N1923 a pH entre 9 y 11, ya que la protonación de la amina es relativamente baja, pero cuando se adiciona el BESO, los electrones que pertenecen al grupo sulfóxido aumentan la densidad del átomo de nitrógeno de la amina, consecuentemente aumenta la protonación y por tanto la extracción de Au (I) a un 96%. El uso de esta membrana puede generar un impacto en la industria extractiva, ya que extraer el Au del complejo que se forma con el cianuro es dispendioso por la baja concentración que presenta, por el gran volumen de solvente necesario y por el número de procesos necesarios para obtener un porcentaje de extracción no mayor al 50% [45].

Para la extracción de los iones de Ag^+ también se han estudiado diferentes materiales poliméricos, como las microesferas de polimetacrilato de glicidilo (PGMA) modificado con ácido tritiocianurico, para obtener las esferas poliméricas T-PGMA, en este caso el metacrilato de glicidilo se polimeriza vía radicales libres con AIBN, se usa polivinilpirrolidona (PVP) como polímero soporte para la formación de las esferas; este polímero es capaz de adsorber selectivamente los iones de Ag^+ en soluciones que contienen iones de Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} y Ge^{3+} . Se obtiene un porcentaje de extracción de 96.4%, que disminuye a 94.01% en el cuarto ciclo. Como se ha mencionado anteriormente, la coordinación de los iones de plata se da por los pares electrónicos libres del nitrógeno y el azufre[46].

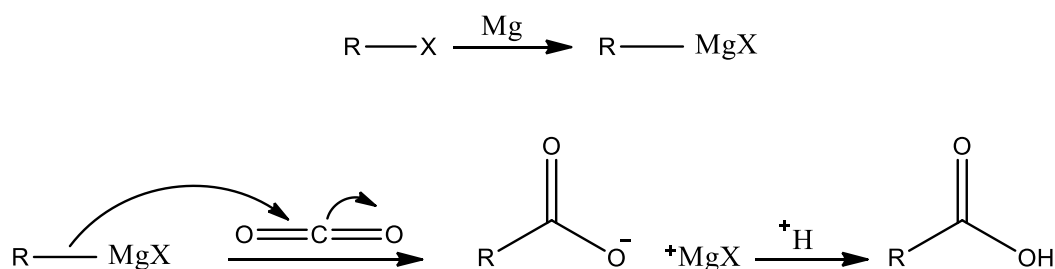
En este sentido es muy amplio el campo de investigación y los avances en estos nuevos materiales para implementarlos en los métodos de extracción de iones metálicos principalmente de los metales preciosos, ya sea como etapas complementarias o como reemplazo total de las técnicas tradicionales de extracción. Por lo anterior, se hace necesario avanzar en el estudio y construcción de estos nuevos materiales en nuestro país, ya que es una temática poco estudiada y que podría traer grandes ventajas en el desarrollo de técnicas extractivas con menos impactos negativos al medio ambiente y contrarrestar los problemas de salud pública.

3.5 RUTAS SINTETICAS PARA OBTENER POLIMEROS MODIFICADOS

Los polímeros modificados tienen características únicas diseñadas a partir del campo de aplicación, es decir que para obtener este tipo de polímeros se sigue una ruta de síntesis propia de cada investigación. El objetivo es que en la ruta sintética se usen precursores que aporten grupos funcionales que generen sitios activos específicos de interacción con los iones de interés. En nuestro caso se ha diseñado una ruta sintética que incluye la formación de un ácido carboxílico por síntesis de Grignard, reacción de bromación, reacciones de sustitución nucleofílica, polimerización vía radicales libre y funcionalización con una imina.

3.5.1 Síntesis de un ácido carboxílico a partir de reactivo de Grignard

El reactivo de Grignard se forma por la reacción entre un halogenuro de alquilo con magnesio en éter etílico, una vez formado el reactivo de Grignard, este actúa como un nucleófilo fuerte y se adiciona al dióxido de carbono para dar lugar a las sales magnésicas de los ácidos carboxílicos. En medio ácido estas sales se protonan y se obtiene el ácidocarboxílico correspondiente [47].



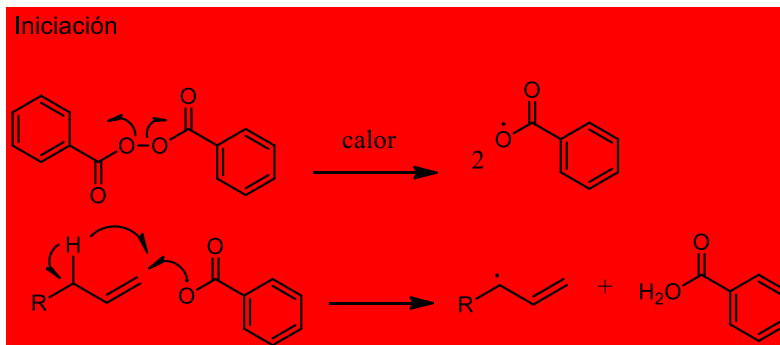
Esquema 2. Formación de ácidos carboxílicos a partir de un reactivo de Grignard

3.5.2 Bromación y sustitución nucleofílica para introducir un grupo hidroxilo

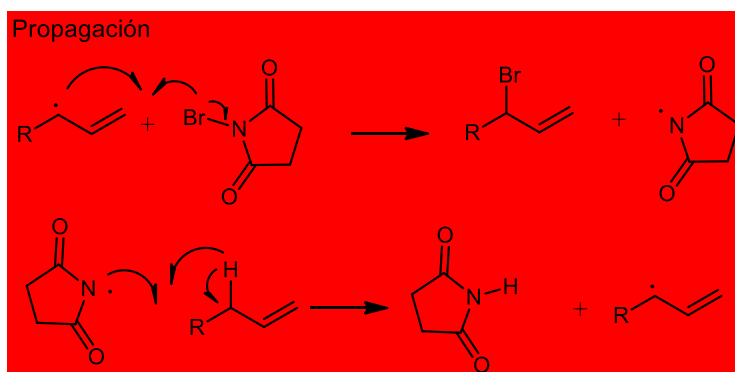
La bromación con N-bromosuccinimida (NBS) permite la sustitución de un hidrogeno por bromo en posición alílica al doble enlace, esto ocurre a través de un mecanismo por radicales. El paso decisivo de la reacción es la sustracción del hidrogeno alílico para la formación del radical, para lo cual es necesario la presencia de luz o un iniciador. Uno de los iniciadores es el peróxido de benzoilo, que sufre escisión **homolítica** del enlace sencillo oxígeno-oxígeno por acción del calor como se muestra en el esquema 3.a, este tipo de compuestos sufren termólisis en un rango de temperatura de 50 a 100 °C [48]. Una vez se ha formado el radical en la posición alílica este interacciona con el bromo de la NBS, formando el alqueno bromado en la posición correspondiente, además de la succinimida y

otros subproductos de la reacción. Finalmente cuando los reactivos se agotan, los radicales se unen entre sí para terminar la reacción. Esquema 3.b

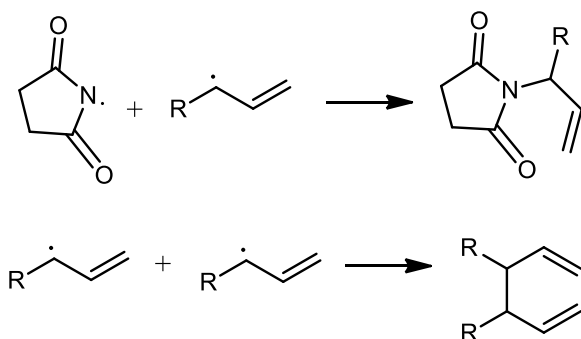
a)



b)



Terminación



Esquema 3. Halogenación alílica por vía radicalaria a) rompimiento **hemolítico** del peróxido de benzoilo para formar el radical iniciador b) etapas de propagación y terminación.

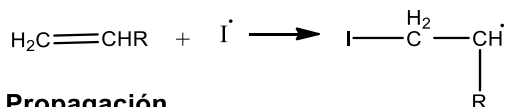
En este tipo de haluros de alquilo formados, el halógeno es un buen grupo saliente, por ser una especie menos básica que se enlaza débilmente al carbono, y esto lo hace susceptible a ser sustituido por un nucleófilo como el ion hidróxido, de esta manera el ion halogenuro saliente se lleva el par electrónico que compartía con el carbono y el ion hidróxido aporta el par de electrones necesario para la unión con el carbono [49]. Esta sustitución sigue un mecanismo bimolecular representado en el esquema 4, en el cual el grupo saliente abandona el sustrato al mismo tiempo que ataca el nucleófilo. Estas reacciones son una herramienta muy útil cuando se necesita cambiar un grupo funcional por otro.

Esquema 4. Formación de un alcohol por sustitución nucleofílica

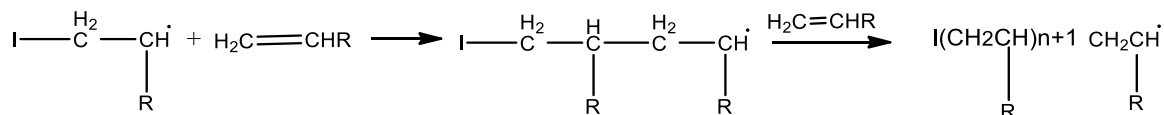
3.5.3 Polimerización por adición **vía** radicales libres.

Por este método se sintetizan polímeros a partir de monómeros vinílicos, ~~en donde~~ la especie reactiva que puede ser un radical libre, un anión o un catión reacciona con el enlace π para formar un nuevo radical, nuevo anión o catión de mayor peso molecular. El mecanismo de la reacción consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación como se muestra en el esquema 5. En la iniciación se presenta el rompimiento homolítico de la especie iniciadora para formar el radical libre, el cual es una especie química extremadamente inestable que tiene gran poder reactivo sobre el monómero vinílico. En la propagación se realiza la adición de más moléculas de monómero a la cadena en crecimiento, generando un nuevo radical **transferidor de** cadena. Por último, en la **etapa de** terminación, los radicales que son inestables encuentran una manera de unirse sin generar un nuevo radical y la reacción en cadena se detiene. Hay dos alternativas, la terminación por combinación o la terminación por desproporción. En la **etapa de** terminación por combinación dos extremos de la cadena en crecimiento se encuentran y en la terminación por desproporción **se producen** dos moléculas **poliméricas**, una saturada y otra insaturada [50].

Iniciación



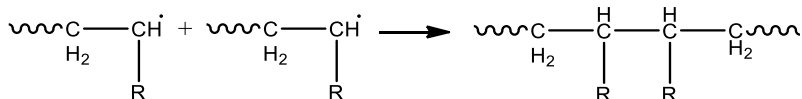
Propagación



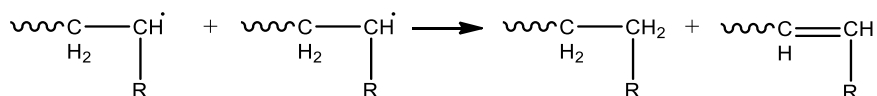
Donde I es el iniciador ya activado

La reacción termina por alguna de las siguientes vías:

Acoplamiento radical



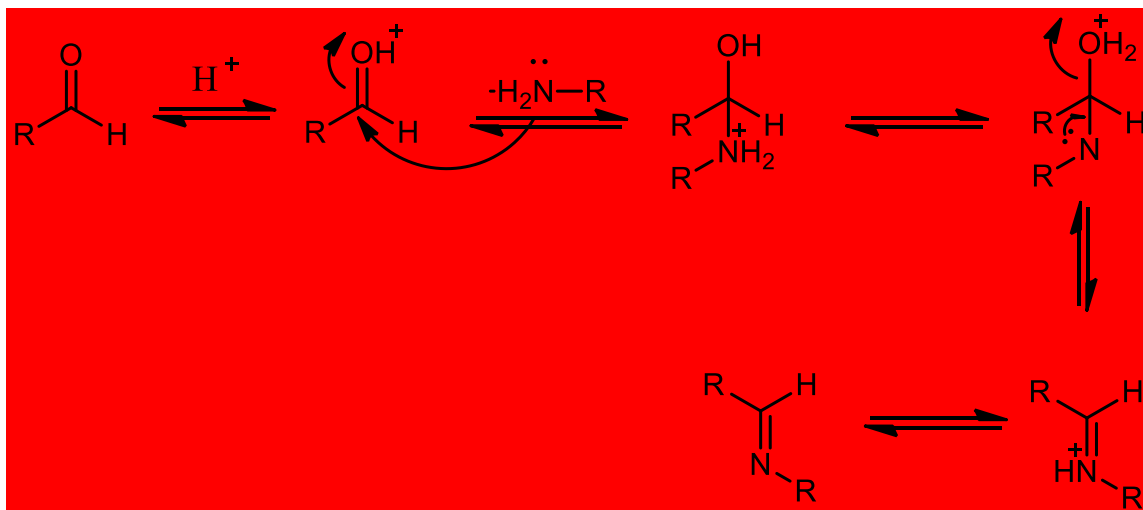
Desproporción de dos radicales



Esquema 5. Polimerización por adición vía radicales libres.

3.5.4 Formación de imina a partir de la reacción entre una amina y un aldehído.

Para generar una imina, se lleva a cabo una reacción de condensación entre un aldehído o cetona y una amina primaria. La reacción se da en un medio ligeramente ácido, porque se requiere la **activación mediante** protonación del oxígeno del carbonilo, para favorecer el ataque nucleofílico por parte de la amina. Luego es necesario la protonación del grupo hidroxilo para transformarlo en un buen grupo saliente en forma de agua [51]. Finalmente se tiene la formación de la imina protonada; sin embargo, por acción del medio de reacción se puede dar la desprotonación del catión.

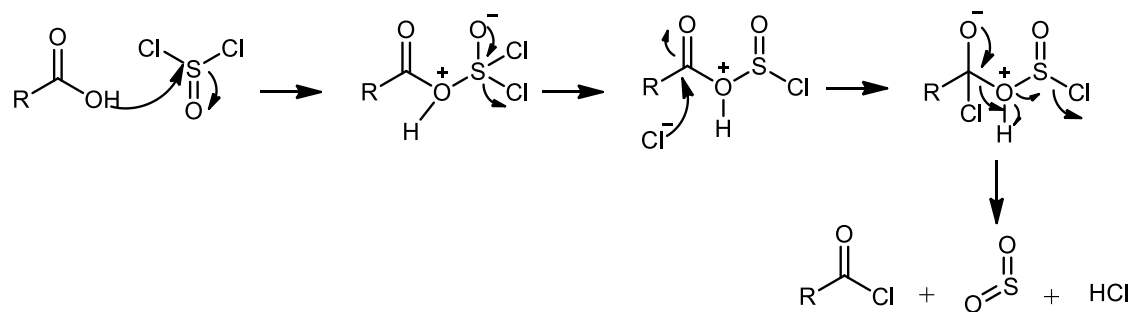


Esquema 6. Formación de una imina a partir de una amina y un aldehído.

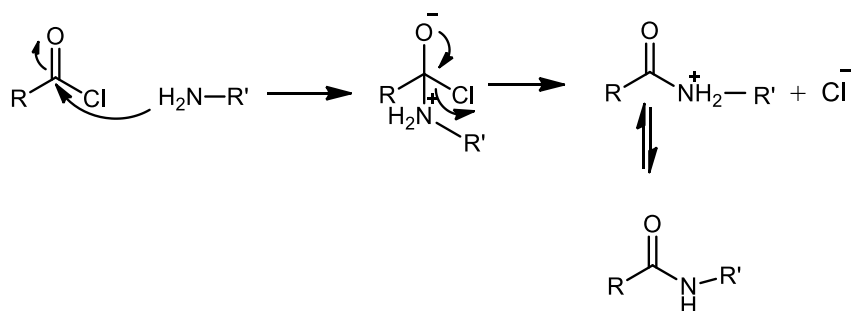
3.5.5 Funcionalización de un polímero con una amina

En el caso particular en el que el polímero sintetizado tiene grupos de ácidos carboxílicos y se desea incluir átomos de nitrógeno, para formar polímeros con pares electrónicos libres que proporcionen sitios de interacción selectiva a los iones de interés, se puede seguir una reacción con cloruro de tionilo que convierte a los ácidos carboxílicos en cloruros de acilo, para generar un buen grupo saliente. A continuación se puede propiciar un ataque nucleofílico por parte de la amina como se muestra en el esquema 7. Es necesario mantener un medio básico para evitar que el ácido clorhídrico protone a la amina y la convierta en un nucleófilo débil [47].

Formación de cloruro de acilo



Síntesis de amida



Esquema 7. Formación de amida a partir de un ácido carboxílico

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un sistema de extracción selectiva de oro a partir de disoluciones acuosas empleando membranas poliméricas.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar un polímero que contenga grupos orgánicos quelatantes en su estructura, con el fin de crear una membrana para la extracción de iones metálicos a partir de soluciones acuosas.
- Establecer la relación óptima de los componentes de la membrana, en función de su estabilidad y capacidad quelatante.
- Determinar el rendimiento de la extracción del ion metálico de interés.
- Estudiar la selectividad de la membrana construida por el Au^{3+} respecto a otros iones metálicos de ocurrencia común.

5. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental de esta investigación se divide en cuatro etapas:

- Síntesis del polímero
- Fabricación de la membrana que incluye el polímero sintetizado
- Comportamiento de la membrana hacia iones de Au^{3+}
- Evaluación del grado de selectividad de la membrana.

5.1 REACTIVOS, EQUIPOS Y MATERIALES

5.1.1 Reactivos

- Magnesio en virutas (Merck-schuchardt)
- Ácido clorhídrico, 37% (Merck)
- Acetona(Merck)
- Yodo solido(Merck)
- Éter etílico(Fisher Scientific)
- 4-bromo-1-buteno, 97% (Alfa Aesar)
- Dióxido de carbono gaseoso (Cryogas)
- Ácido sulfúrico, 98% (Carlo Erba)
- Éter de petróleo (Riedel-deHaen)
- Acetato de etilo(Merck)
- N-bromosuccinimida, 99% (Aldrich-ReagentPlu[®])
- Tetracloruro de carbono(Merck)
- Peróxido de benzoilo (Merck)
- Hexano(Aldrich-ReagentPlu[®])
- Hidróxido de potasio, 99.8% (Merck-EMSURE[®])
- Sulfato de sodio anhidro(Merck)
- Tolueno (Fisher Scientific)
- 1,2-ciclohexanodiamina (Merck)
- Tetrahidrofurano, 99.8% (Merck-EMSURE[®])
- 2-nitrofenil octil éter, 99% (Sigma Aldrich)
- Policloruro de vinilo, bajo peso molecular (Aldrich)
- Tetrafenil borato de sodio(Merck)
- Cloruro de calcio(Merck)
- Nitrógeno gaseoso(Merck)
- Etanol(Sigma Aldrich)
- Salicilaldehido(Merck)
- Ácido acético (Fisher Scientific)
- Cloruro de tionilo(Merck)
- Nitrato de potasio(Merck)
- MES(Merck)
- Patrón de oro (AuCl_4) en HCl 2 mol/L, 1000 ppm (Merck)
- Patrón de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) en agua, 1000 ppm (Merck)
- Patrón de calcio (CaCl_2) en HCl 6.5%, 1000 ppm (Merck)
- Patrón de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en HNO_3 0.5 N, 1000 ppm (Mol Labs)
- Patrón de hierro ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 1000 ppm (Mol Labs)
- Patrón de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) en HNO_3 0.5 M, 1000 ppm (Merck)
- Patrón de aluminio($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) en HNO_3 0.5 M, 1000 ppm (Merck)
- Patrón de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en HNO_3 0.5 N, 1000 ppm (Mol Labs)

5.1.2 Equipos y materiales

- Balanza analítica, Precisa (220g / 0.0001g) (GIPEL)
- Espectrofotómetro IR, THERMO SCIENTIFIC Nicolet iS10 (Unidad de Análisis Industriales)
- Espectrofotómetro de absorción atómica, Thermo S series (Unidad de Análisis Industriales)
- Espectrometría de masas-IE, MS ISQ – GS 3000 (Unidad de Análisis Industriales)
- Espectrometría de masas-ES, Thermo Fisher Scientific (Unidad de Análisis Industriales)
- Medidor de pH Orion Star A211 Thermo scientific
- Electrodo de Calomel
- Plancha de calentamiento con agitación magnética, CORNING (GIPEL)
- En el espectrómetro de masas acoplado a cromatógrafo de gases se trabajó con las siguientes condiciones y parámetros:

Tabla 1. Condiciones del MS-GS

Condición o parámetro	Valor
Columna	Agilent HP 5MS
Tipo de inyección	Split
Rampa de temperatura	70°C (2 minutos) – 180°C (5 minutos)
Tasa de la rampa de temperatura	10°C/min
Flujo gas portador	Helio

5.2 SINTESIS DEL POLÍMERO

Para la síntesis del polímero que en su estructura incluyera grupos funcionales alcohol, imina y amida cercanos entre sí, con pares electrónicos no enlazados para interactuar con iones metálicos de interés se llevó a cabo la siguiente ruta sintética:

5.2.1 Síntesis del ácido-4-pentenóico a partir de un reactivo de Grignard.

0.9 g de Mg en virutas se activaron con lavados sucesivos de HCl 2.5 M y acetona, luego se adicionó a un balón de dos bocas de 50mL conectado a un condensador con trampa de cloruro de calcio. Se colocó un cristal de yodo, se tapó el balón con un septum y se calentó hasta que el yodo sublimó, luego se adicionó 10mL de éter etílico anhídrido y 2mL de 4-bromo-1-buteno gota a gota. La solución se dejó a reflujo en baño de aceite y con agitación constante durante 1 hora. Se suspendió el calentamiento y se dejó que la reacción siguiera por 30 minutos más hasta que no se observó burbujeo. A través del septum se instaló una cánula para burbujear CO₂ por 15 minutos, luego de lo cual se obtuvo un sólido blanco. El producto se filtró a vacío para separar los residuos de Mg y el filtrado se lavó con 3 porciones de 30mL de agua. El líquido obtenido se llevó a un embudo de separación, se adicionó lentamente una solución de 2.25 M de ácido sulfúrico, se agitó y se extrajo con 4 porciones de 5mL de éter etílico. Se rotó y evaporó el solvente y se obtuvo el producto líquido amarillo.

La reacción se monitoreó por cromatografía de capa fina con una relación solvente de 80:20 de éter de petróleo/acetato de etilo. El producto se confirmó con análisis de IR y espectrometría de masas.

5.2.2 Síntesis del ácido-3-bromo-4-pentenóico.

En un balón de 50mL se adicionó 0,69g de ácido-4-pentenóico sintetizado, 1,23g de NBS, 9mL de tetracloruro de carbono y lentamente 71mg de peróxido de benzoilo, se conectó el balón a un condensador con trampa de cloruro de calcio, se purgó el sistema con nitrógeno por 2 minutos y se dejó en reflujo a 80°C por 2 horas bajo atmosfera de nitrógeno. Finalizado el tiempo de reacción, se filtró a vacío para separar el producto del residuo sólido, que es un exceso de succinimida, luego el producto se lavó con éter etílico frío y se rota evaporó. Se obtuvo un líquido viscoso marrón oscuro. Este producto se lavó con el fin de separar todos los subproducto de la reacción, para esto se le adicionó 5mL de hexano y se calentó hasta observar solubilización. Se extrajo la fase líquida y al residuo sólido se le realizaron 4 lavados sucesivos con 5mL de hexano en ebullición. Finalmente, se rota evaporó el hexano, se solubilizó el producto obtenido en éter etílico y se lavó con 3 porciones de 5mL de agua destilada en un embudo de separación. Se recolectó la fase orgánica y se eliminó el solvente.

La reacción se monitoreó por cromatografía de capa fina con una relación solvente de 80:20 de éter de petróleo/acetato de etilo.

5.2.3 Síntesis del ácido-3-hidroxi-4-pentenóico.

En un balón de 50mL se adicionó 0,95g de ácido-3-bromo-4-pentenoico sintetizado y 0,74g de KOH disuelto en 12mL de agua destilada. El balón se conectó a un condensador, se dejó reaccionar por 72h a una temperatura de 45°C con agitación constante y en baño de aceite. Terminado el tiempo de reacción, se adicionó una solución de 1.5 M de ácido sulfúrico, se llevó a un embudo de separación, se adicionó 5mL de acetato de etilo y 2mL de éter etílico. Se separó la fase orgánica y a la fase acuosa se le realizaron dos extracciones sucesivas con 5mL de una mezcla de acetato de etilo y éter etílico en una relación 3:2. A la fase orgánica recolectada se le adicionó 3g de sulfato de sodio anhídrido, se dejó en reposo por 5 minutos y se decantó. Luego se eliminó el solvente en un rota evaporador a 25°C, se obtuvo un producto líquido viscoso color naranja.

La reacción se monitoreó por cromatografía de capa fina con una relación solvente de 80:20 de éter de petróleo/acetato de etilo.

5.2.4 Polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenóico.

En un balón de 25mL se adicionó 0,54g de ácido-3-hidroxi-4-pentenoico sintetizado, 200µL de tolueno y 37,1mg de peróxido de benzoilo. Se conectó el balón a un condensador, se purgó el sistema con nitrógeno por 2 minutos, se colocó a reflujo por 2h bajo atmosfera de nitrógeno, agitación constante y en baño de aceite a 80°C. Terminado el tiempo de reacción, se le adicionó 25mL de agua en ebullición, se agitó y se decantó rápidamente la fase acuosa, este lavado se repitió 3 veces y se obtuvo un sólido marrón oscuro. Este producto se disolvió en 6mL de THF, se adicionó 3g de sulfato de sodio anhídrido, se dejó en reposo por 5 minutos, se decantó y luego se evaporó el solvente.

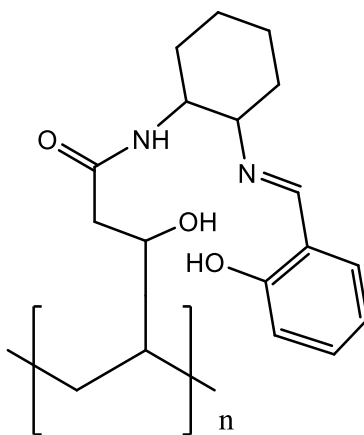
Al producto obtenido, se le adicionó 20mL de una solución de ácido sulfúrico al 50% (v/v) y se dejó en reacción con agitación constante por 1h a 25°C. Finalizado el tiempo de reacción se extrajo la fase acuosa y el sólido se lavó 5 veces con 10mL de agua destilada. El producto se disolvió en 20mL de THF, se adicionó 3g de sulfato de sodio anhídrido, se dejó en reposo por 10 minutos, se decantó y se eliminó el solvente en rota evaporador.

5.2.5 Síntesis de 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol

261,6 μL de 1,2-ciclohexanodiamina se disolvieron en 10 mL de etanol, esta solución se adiciono a un balón de 50mL de dos bocasconectado a un condensador con trampa de cloruro de calcio, se tapó con un septum y a través de este se adicionó una mezcla de 216.6 μL de salicilaldehido y 14 μL de ácido acético gota a gota; enseguida, se dejó con agitación a 70 °C en reflujo por uno hora. Se obtuvo un producto amarillo viscoso, se rota evaporó para eliminar el solvente. La formación del grupo imino se confirmó por espectroscopia IR.

5.2.6 Funcionalización del polímero con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol

En un balón con dos bocas de 25mL se adicionó 0,27g de polímero disuelto en 3mL de THF, se conectó el balón a un condensador y se purgó el sistema con nitrógeno por 3 minutos. Con jeringa se adicionó 300 μL de cloruro de tionilo a través del septum. El balón se puso en baño de aceite a 40°C por 45minutos, con agitación constante y bajo atmosfera de nitrógeno. El cloruro de acilo obtenido se adicionó gota a gota al 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol sintetizado en el paso anterior, con agitación y sobre baño de hielo. Después de 20 minutos de reacción, se adicionó 0,24g de KOH disueltos en 10mL de agua. La solución obtenida se adicionó en un embudo de separación y se extrajo el producto con 3 porciones de 5mL de una mezcla de THF y éter etílico en una relación 1:1. A la fase orgánica se le adicionó 3g de sulfato de sodio anhidrido, se dejó en reposo por 5 minutos, se filtró a vacío y se elimina el solvente, para finalmente obtener un compuesto de color marrón muy viscoso. En el esquema 8 se muestra la estructura del polímero que se espera obtener bajo esta ruta sintética.



Esquema 8. Polímero sintetizado bajo la ruta diseñada

5.3 FABRICACIÓN DE LA MEMBRANA

Una vez sintetizó el polímero, se empleó para la fabricación de membranas que posteriormente se utilizaron en la extracción de oro a partir de disoluciones acuosas del metal. Estas membranas se fabricaron en función de su composición y espesor, hasta lograr una composición apropiada para obtener un elevado porcentaje de extracción del ion metálico de interés, pero también una adecuada resistencia mecánica y consistencia para ser manipulada sin que se desintegre.

Las membranas se prepararon en diferentes relaciones de composición, con el polímero sintetizado entre 20 y 50%, con PVC entre 24 y 60%, con NPOE como plastificante entre 24 y 47% y en algunos casos con TFB-Na como sal intercambiadora entre 2,9 y 4,8%.

Para la preparación se disolvió el polímero sintetizado en 0.5 mL THF un vaso de 5mL, en otro vaso de 5 mL disolvió PVC de bajo peso molecular, el NPOE y en el caso que se requirió el TFB-Na en otros 0.5mL de THF, luego se mezcló las dos soluciones hasta observar una mezcla homogénea. Esta mezcla se esparció sobre una superficie de vidrio de 1.05cm evitando que se generaran burbujas y se dejó eliminar el solvente por 24h.

Siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente se prepararon membranas de 50, 100 y 200 μm de espesor con el fin de evaluar el efecto de este parámetro sobre el desempeño de la membrana en la extracción de Au^{3+} .

5.4 COMPORTAMIENTO DE LA MEMBRANA HACIA IONES DE Au^{3+}

Con las membranas fabricadas se evalúa la interacción con los iones de Au^{3+} y el transporte a través de ellas. Para esto se construyeron dos celdas de polipropileno con capacidad de 85 cm^3 cada una. En una celda se adicionó 75mL de la solución de partida de Au^{3+} como ácido cloroáurico 5×10^{-4} M. En la otra celda se adicionó 75mL de la solución receptora de KNO_3 0.1M, en ambas celdas se ajustó el pH a 4.0, para la solución de partida con KOH y para la solución receptora con HCl. Las dos celdas se conectaron a través de las membranas fabricadas, estas se ajustaron con un o-ring y alrededor de las celdas con bandas elásticas para evitar fugas del líquido entre las dos celdas. Se adicionó un magneto en cada celda, se puso en agitación constante y se sacaron alícuotas tanto de la solución de partida como de la solución receptora de 2mL cada 8 h hasta completar 72 o 108 h y se determinó la concentración de Au^{3+} en cada muestra por espectrofotometría de absorción atómica.

5.4.1 Determinación del efecto del pH de las soluciones

Para determinar el efecto del pH de las soluciones, se colocó la membrana en medio de las dos celdas como se indicó anteriormente. En una de las celdas se adicionó 75mL de una solución de KNO_3 0,1M y en la otra celda una solución de KNO_3 0,1M con MES 0,05M como buffer, se colocó un agitador magnético y un electrodo de referencia de Calomel cerca a la membrana en cada celda. Los dos electrodos de referencia se conectaron a un pH-metro Orion Star A211 Thermo scientific, se ajustó el pH de cada solución a un valor de 6.0, luego se midió el potencial de membrana cada 5 segundos con agitación constante. El valor del pH de la solución con buffer MES se disminuyó en etapas de una unidad cada 20 minutos hasta llegar a un valor de pH de 1.0, midiendo en cada valor de pH la variación del potencial de membrana.

5.4.2 Estabilidad de la membrana y el polímero en función del pH

Para determinar la estabilidad tanto del polímero sintetizado como de la membrana respecto al valor de pH, se prepararon soluciones de HCl con valores de pH entre 1.0 y 6.0. En cada solución se adicionaron 3mg del polímero. Igual procedimiento se realizó con membranas de 1cm^2 . Se dejaron en reposo por 48h. Se extrajeron los polímeros y las membranas, se secaron y se tomaron los espectros IR de cada muestra.

5.4.3 Estabilidad de la membrana frente al número de ciclos de extracción.

Para evaluar el número de ciclos de extracción del ion de interés al que una membrana puede ser sometida, la membrana de mejor composición fue puesta en medio de las dos celdas de trabajo, una celda contenía 70 mL de solución de Au^{3+} $1 \times 10^{-4} \text{M}$, y la otra 70 mL de solución de KNO_3 0.1M, en ambas celdas se ajustó el pH a 4.0. Se mantuvieron en agitación constante por 48 h, se sacaron alícuotas de 5.0 mL al inicio del proceso y al final para determinar la variación de la concentración de Au^{3+} por espectrofotometría absorción atómica. Para acondicionar la membrana para un nuevo ciclo, esta se dejó por una hora en agitación constante en una solución de tiourea 0.2 M en 1M de HCl, con el fin de lixiviar el oro que había sido extraído por la misma membrana.

5.5 EVALUACIÓN DEL GRADO DE SELECTIVIDAD DE LA MEMBRANA

Se evaluó el grado de selectividad de la membrana hacia el Au^{3+} respecto a siete iones metálicos de común ocurrencia en soluciones acuosas o que puedan tener algún grado de interferencia con el Au^{3+} . Para ello, se empleó la membrana de mejor desempeño para la extracción de oro, y se usó nuevamente el dispositivo con las celdas de polipropileno separadas por la membrana. En un compartimiento se adiciono 75 mL de una solución de KNO_3 0.1M con iones de Au^{3+} y Cu^{2+} a pH 4.0 ambos en concentración 1×10^{-4} M. Se dejó en agitación por 72h y se sacaron alícuotas de 5.0 mL al inicio y al final del proceso. La variación de la concentración de los iones en cada una de las disoluciones se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica y con los resultados obtenidos se determinó el grado de selectividad de la membrana hacia el Au^{3+} , respecto al Cu^{2+} .

De la misma forma se procedió para establecer la selectividad de las membranas hacia el Au^{3+} respecto a los iones metálicos de: Pb^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} y Al^{3+} .

6. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

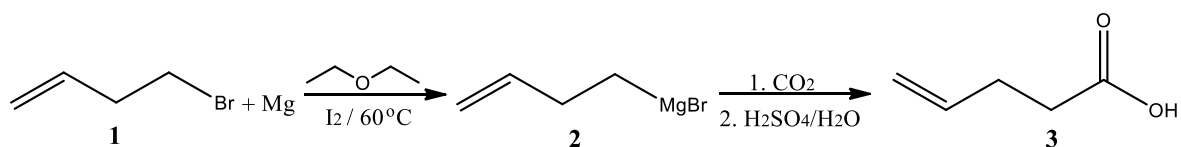
6.1 SINTESIS DEL POLIMERO.

Con la ruta sintética diseñada se obtuvo un polímero que interactuó selectivamente con iones de oro, a continuación se presentan los productos en cada paso de síntesis y su caracterización.

6.1.1 Síntesis del ácido-4-pentenoico a partir de un reactivo de Grignard.

Los reactivos de Grignard se obtienen por la reacción de un haluro de alquilo con magnesio metálico. Esta reacción se debe llevar a cabo en disolución con éter, porque solvata y estabiliza el reactivo de Grignard cuando se forma. El reactivo de Grignard actúa como un nucleófilo fuerte, ya que el carbono unido directamente al magnesio tiene una densidad de carga alta, por la diferencia de electronegatividad y polaridad en este enlace, lo que propicia que los reactivos de Grignard se puedan adicionar al dióxido de carbono para generar el carboxilato y luego en medio ácido se pueda protonar para formar el ácido carboxílico correspondiente como se muestra en el esquema 9[47].

Para obtener el ácido-4-pentenoico (3), se formó el reactivo de Grignard (2) a partir de la reacción entre el 4-bromo-1-buteno (1) y el magnesio previamente activado. Luego el compuesto 2 se hizo reaccionar con CO₂ en medio ácido (esquema 9).



Esquema 9. Síntesis del ácido-4-pentenoico.

Es importante mantener las condiciones anhidras del sistema de reacción para evitar la formación de subproductos. El rendimiento de la reacción de 50% es aceptable, si se tiene en cuenta que las condiciones de trabajo no fueron totalmente exentas de humedad y que otras rutas exploradas vía síntesis malónica se consiguió apenas un rendimiento de 32%. El ácido-4-pentenoico obtenido se identificó por espectroscopia IR (figura 1), espectrometría de masas (figura 2) y espectroscopía de RMN ¹H (figura 3) y RMN ¹³C y DEPT (figura 4).

El espectro infrarrojo muestra una banda amplia de absorción entre 3100 y 2400 cm⁻¹, característica del estiramiento O-H del grupo carboxilo, una banda larga y delgada a 1709 cm⁻¹ es propia del estiramiento C=O. Dos absorciones a 1415 y 1257 cm⁻¹ se asocian con la deformación del enlace C-O del grupo carboxilo, a 1641 cm⁻¹ se encuentra una banda de estiramiento típica del doble enlace C=C; Por su parte, el estiramiento y deformación del enlace C-H olefínico del doble enlace terminal se observa a 3079 y 993cm⁻¹ fuera del plano, lo mismo que la deformación del OH a 910cm⁻¹.

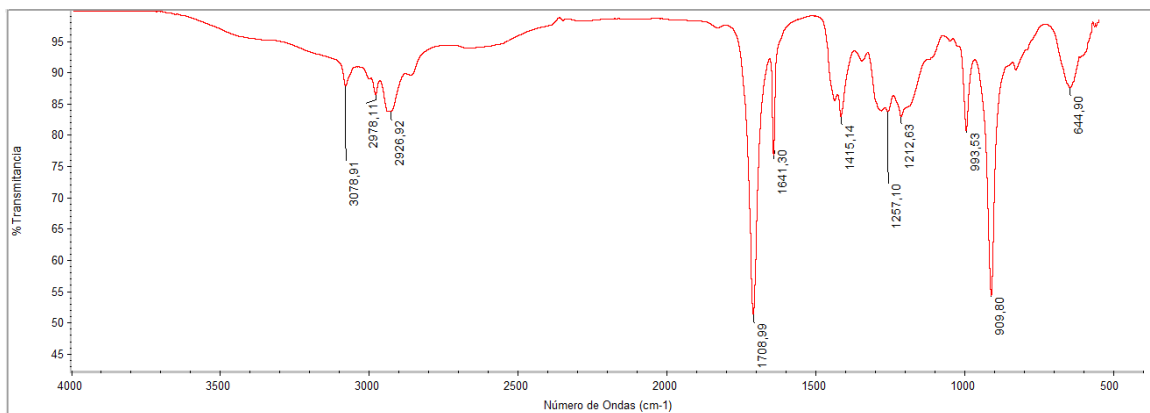
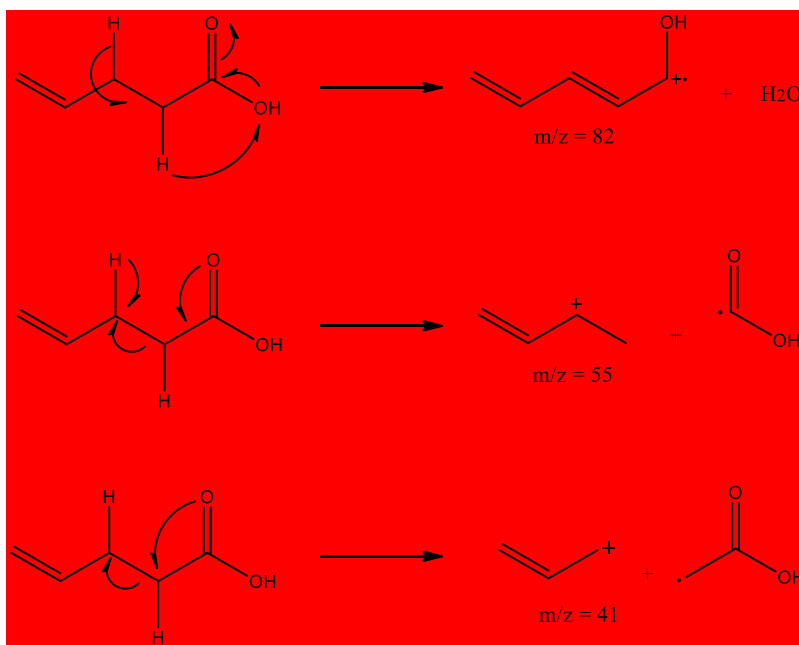


Figura 1. Espectro IR del ácido-4-pentenoico (**3**).

El espectro MS obtenido mediante ionización por impacto electrónico (IE), muestra la señal del ion molecular con $m/z=100$ (peso molecular del ácido-4-pentenoico). Una de señales significativas corresponde a un fragmento con apéndice acilio con $m/z=82$, el cual proviene de la pérdida de una molécula de agua luego de la transposición de hidrógeno. La fragmentación β del ión molecular conduce al carbocatión alílico con $m/z=41$ y por último la homólisis del enlace O-H conduce a la pérdida de radical hidrógeno y posteriormente de dióxido de carbono, conduciendo al carbocatión homoalílico con $m/z=55$. En el esquema 10 se muestran las fragmentaciones propuestas.



Esquema 10. Fragmentaciones obtenidas en el espectro MS del compuesto **3**.

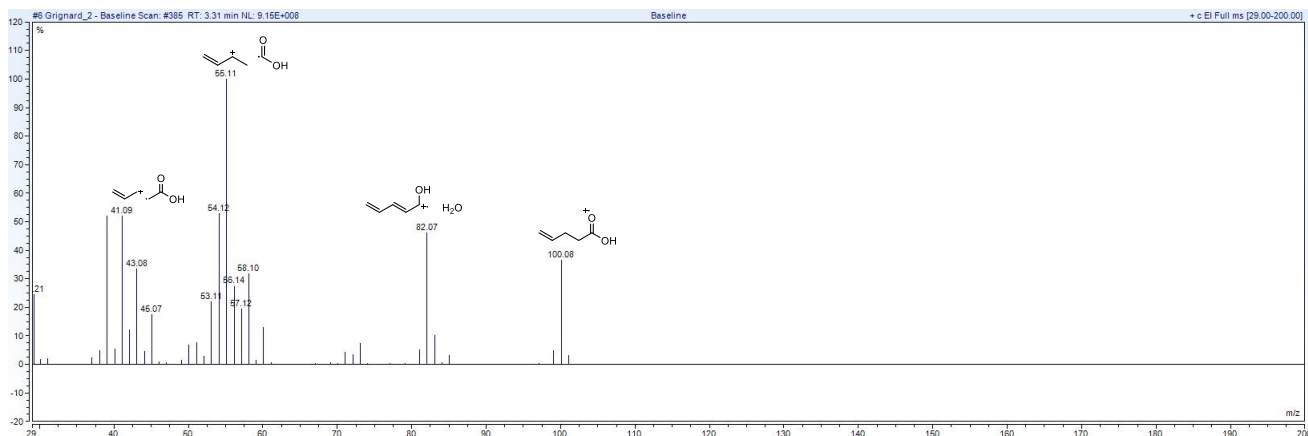


Figura 2. Espectro MS del ácido-4-pentenoico (3).

El espectro RMN ^1H , muestra un singulete ancho a 8.3 ppm muy desplazado a campo bajo, asociado con la absorción del hidrógeno del grupo COOH. A 5.8 ppm se observa una señal con multiplicidad esperada ddt, cuya complejidad define la señal como un multiplete, asociada con el metino vinílico. Enseguida a 5.06 y 4.96 ppm se observan los protones vinílicos geminales, cada uno exhibiendo dd. Los protones de los metilenos H-2 y H-3 muestran un multiplete a campo alto con multiplicidad específica de un triplete para H-2 y un doblete de triplete superpuesto para H-3.

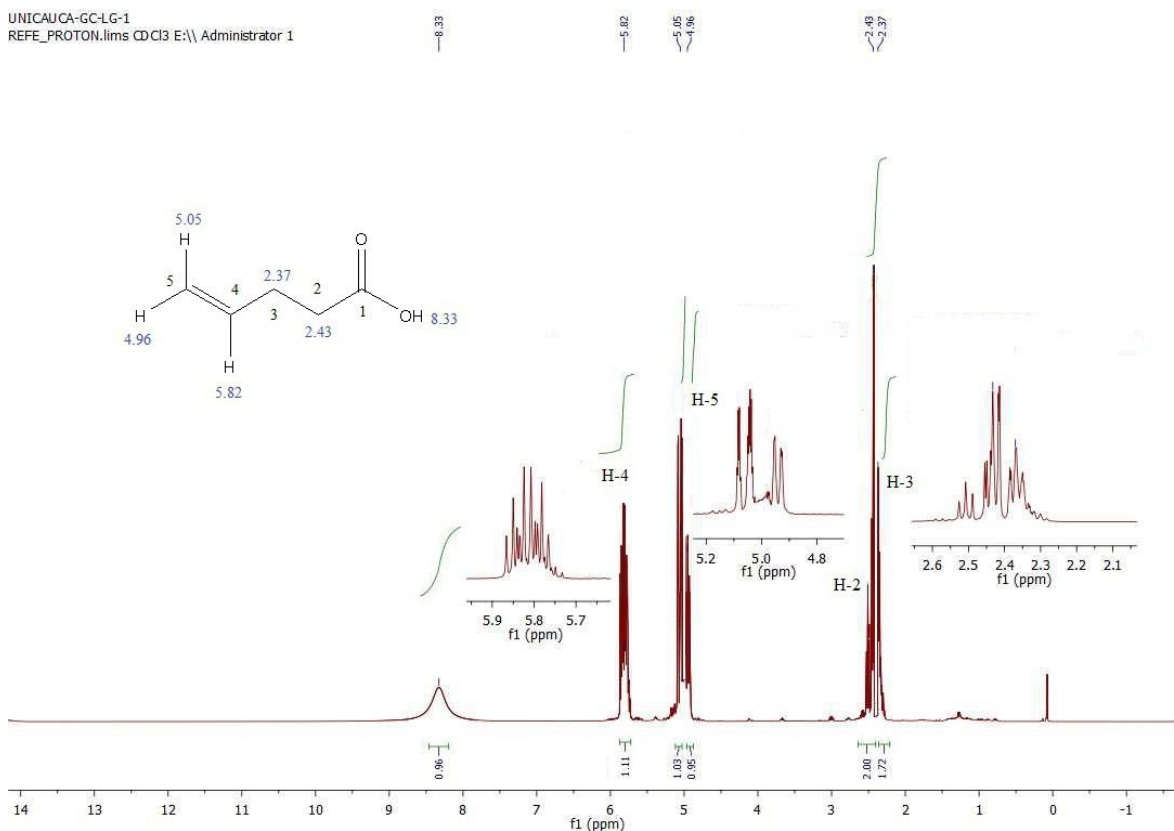


Figura 3. Espectro RMN ^1H del ácido-4-pentenoico (3).

Los espectros RMN ^{13}C de banda ancha y DEPT 135, confirman que se trata del ácido 4-pentenoico, de acuerdo al siguiente análisis: La señal del grupo carbonilo ubicada a 178,67 ppm no se registra en el espectro DEPT. Las señales con desplazamiento 33 y 28,6 ppm corresponden a los carbonos de los metileno C-2 y C-3 respectivamente. Las señales de los carbonos C-4 y C-5 se encuentran a campo más alto a 136 y 116 ppm debido al desapantallamiento provocado por el doble enlace. En DEPT se confirma que C-4 es un carbono enlazado a un solo hidrogeno al ser una señal positiva, mientras que las otras señales son negativas por tratarse de grupos metilenos (C-2 y C-3) y un carbono de un doble enlace terminal (C-5). **LAS SEÑALES C-3, C-4 Y C-5 APARECEN DOBLES, posiblemente por la presencia de otro compuesto? Mayoritario? un regioisómero????**

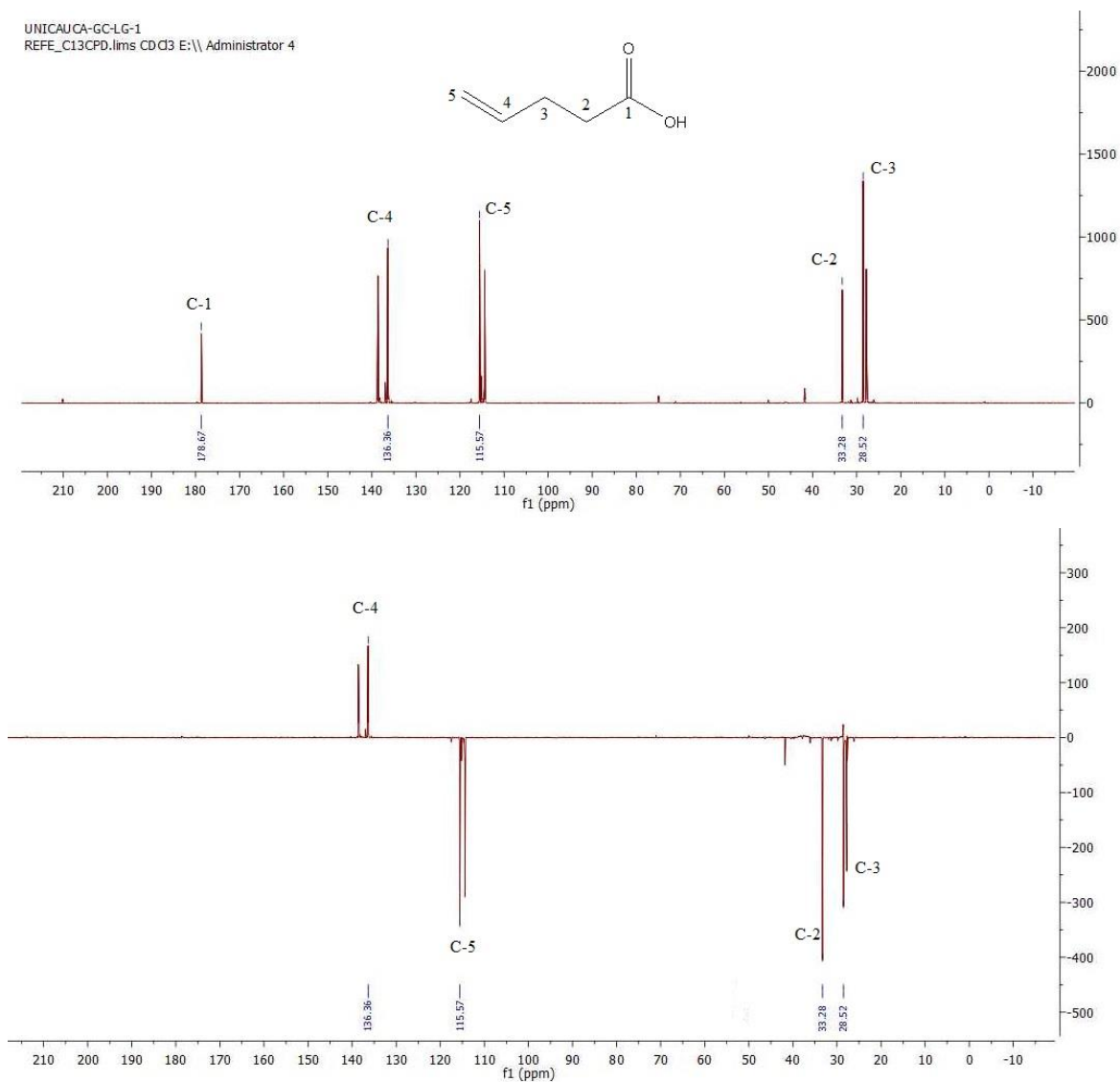
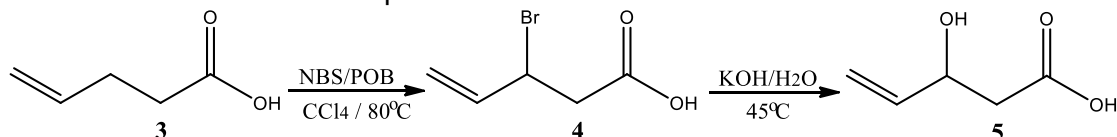


Figura 4. Espectro RMN ^{13}C y DEPT 135 del ácido-4-pentenoico (3).

De esta manera se confirma la síntesis del ácido-4-pentenoico vía síntesis de Grignard, con un proceso de pocas etapas y tiempos de reacción relativamente cortos.

6.1.2 Síntesis del ácido 3-hidroxi-4-pentenoico

Para obtener el ácido 3-hidroxi-4-pentenoico (5) a partir del compuesto 3, fue necesario llevar a cabo una reacción de bromación alílica con NBS vía radicales libres con peróxido de benzoilo como iniciador y posteriormente hacer una sustitución nucleofílica con KOH como se muestra en el esquema 11.



Esquema 11. Síntesis del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.

La bromación alílica se realizó *vía* radicales con NBS porque reacciona con el HBr liberado en la sustitución generando una concentración muy baja y constante de bromo, para el predominio de la sustitución alílica sobre la adición iónica al doble enlace, necesario para la reacción de polimerización que se hará más adelante. Se obtuvo el ácido-3-bromo-4-pentenoico (4) y mediante una sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) con KOH como nucleófilo el ácido-3-hidroxi-4-pentenoico (5) después de neutralizar el medio.

El rendimiento de la reacción fue del 65% evidenciándose por cromatografía de capa fina la formación de dos productos, el de sustitución y el de eliminación, ya que al tratarse de un haluro secundario no se puede generar condiciones bajo las cuales solo se de la ruta de sustitución. Se intentó direccionar la reacción a un solo producto bajando la temperatura de reacción de 45°C a 25°C, o aumentando la concentración del nucleófilo con un tiempo de reacción de 72 h, pero no fue posible.

El producto de la reacción se caracterizó por espectroscopia IR figura 5 y espectrometría de masas figura 6.

Con el espectro IR se comprobó la formación de un alcohol en el producto final de reacción, mostrando una banda ancha que es característica del estiramiento de un grupo alcohol a 3489cm^{-1} . También se observa a 1709cm^{-1} el estiramiento de $\text{C}=\text{O}$, entre 3100 y 2400cm^{-1} el estiramiento del OH del carboxilo, a 1414cm^{-1} el estiramiento de $\text{C}-\text{O}$ del grupo carboxilo y a 914cm^{-1} la deformación del OH del carboxilo. Además se mantiene la señal a 1640cm^{-1} correspondiente al estiramiento de $\text{C}=\text{C}$.

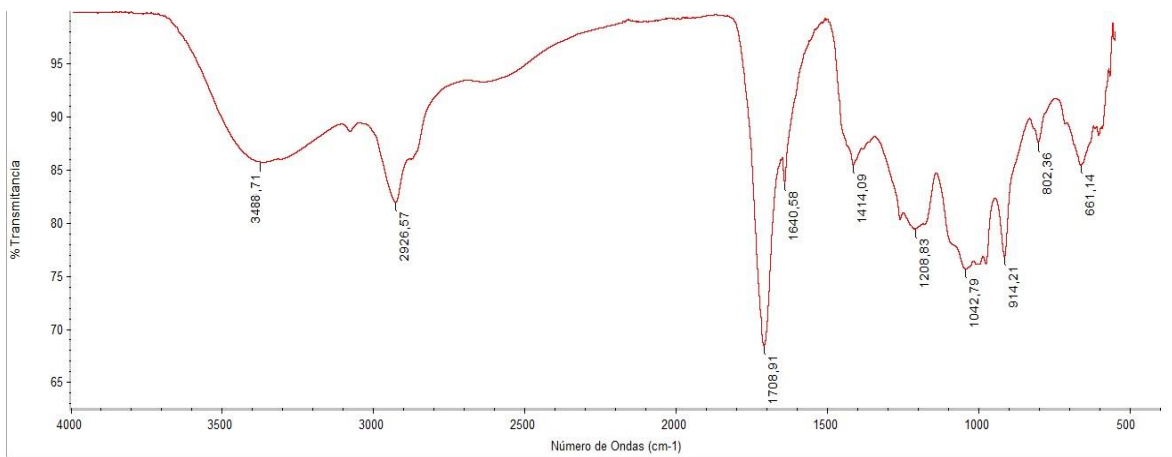
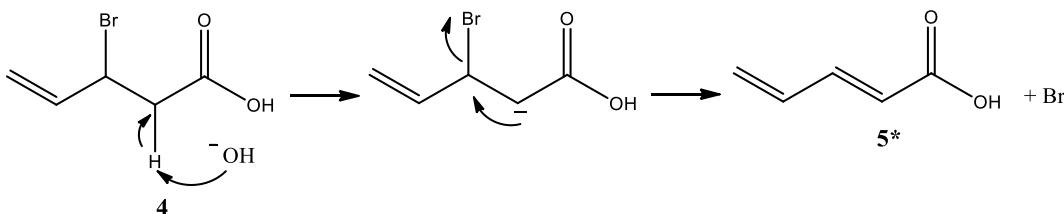


Figura 5. Espectro IR del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico (5).

En el espectro MS obtenido por ionización mediante electrospray (ES), se muestran dos iones moleculares uno de $M^+=116$ que corresponde al producto de la ruta S_N2 y el de $M^+=98$ para el producto de E_2 . Con lo cual se confirman los dos productos que se evidencian en cromatografía de capa fina por esta ruta de síntesis. Sin embargo, el producto obtenido por E_2 no representa un inconveniente para llegar a la molécula objetivo de esta síntesis mostrada en el esquema 8, ya que el doble enlace formado en el carbono 2, se puede hidratar para obtener en esta posición un alcohol como se muestra en el esquema 12.



Esquema 12. Mecanismo de eliminación E_2 para el ácido-3-bromo-4-pentenoico.

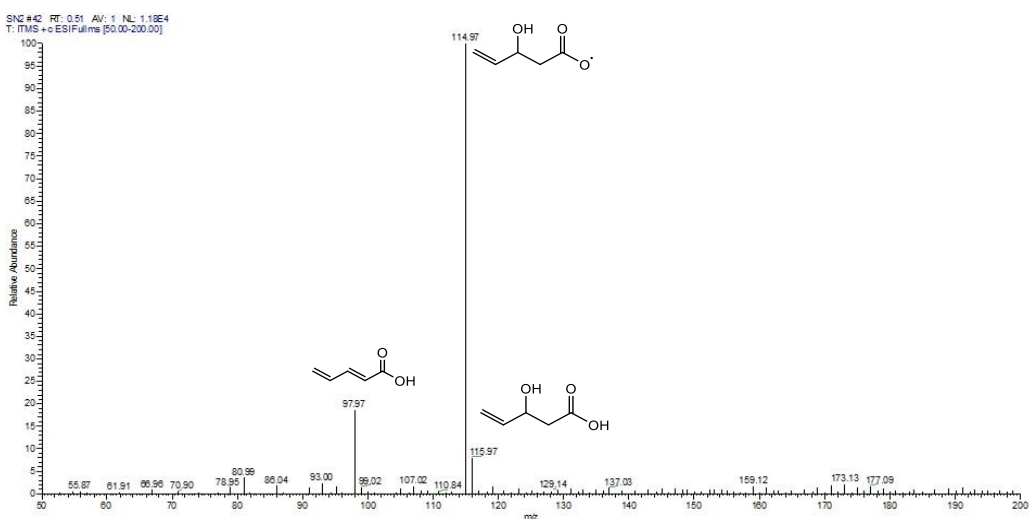
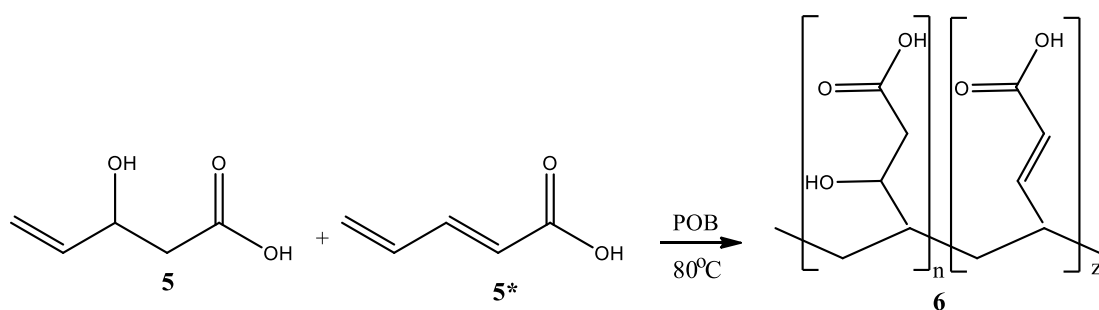


Figura 6. Espectro MS del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.

6.1.3 Polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico y ácido-2,4-pentadienoico (5 y 5*).

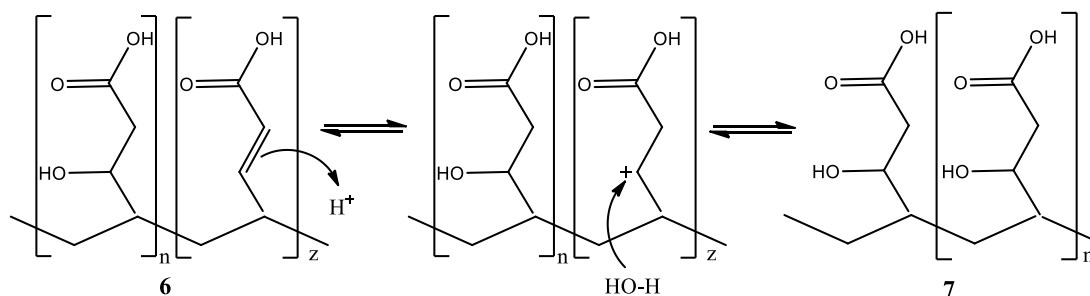
Los productos 5 y 5* se polimerizaron con peróxido de benzoilo como iniciador, en tolueno a 80°C por 2h bajo atmosfera de nitrógeno, siguiendo el mecanismo de polimerización por adición con radicales libres que se muestra en el esquema 5. En este caso la etapa crucial de la reacción es la iniciación, en la cual se generan los radicales para permitir la reacción en cadena, por lo cual es necesario mantener control sobre la temperatura de la reacción, ya que se debe generar el rompimiento homolítico del iniciador sin generar descomposición, además de una adecuada cantidad de solvente al inicio de la reacción para evitar la recombinación primaria de los radicales antes de iniciar la cadena [52]; es decir, el solvente debe permitir la dispersión de los nuevos radicales para garantizar la eficiencia del iniciador.

En el esquema 13 se representa el producto de esta polimerización, que presentó alta viscosidad y fue caracterizado por espectroscopia IR, como se muestra en la figura 7. En este caso mantienen las bandas características de los monómeros de partida (figura 5): a 3400cm⁻¹ estiramiento del grupo alcohol, a 1715cm⁻¹ estiramiento de C=O, entre 3100 y 2350cm⁻¹ el estiramiento del OH del carboxilo, a 1417cm⁻¹ el estiramiento de C-O del grupo carboxilo a 1640cm⁻¹ el estiramiento de C-H de un doble enlace, a 2867 y 2927cm⁻¹ la vibración del CH₂ simétrica y asimétrica respectivamente y a 911cm⁻¹ la deformación del OH del carboxilo.



Esquema 13. Polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico y ácido-3,4-pentadienoico.

Según lo planteado y lo que se evidencia en el espectro IR, al mantenerse las bandas características de un doble enlace en el polímero, el compuesto que se obtiene es el copolímero 6, evidencia de que en el paso anterior se obtuvieron los dos productos de los mecanismos SN₂ y E₂. Debido a esto fue necesario tratar el compuesto 6 con una solución al 50% de H₂SO₄ con el fin de hidratar el doble enlace como se muestra en el esquema 14, obteniendo así un polímero y no un copolímero que podría cambiar la selectividad de la membrana significativamente, por la variación de los sitios activos. La formación de un alcohol por hidratación del doble enlace se evidenció en el espectro IR de la figura 8, en donde se observa que la banda del doble enlace a 1640 cm⁻¹ desaparece.



Esquema 14. Hidratación del doble enlace en el copolímero 6.

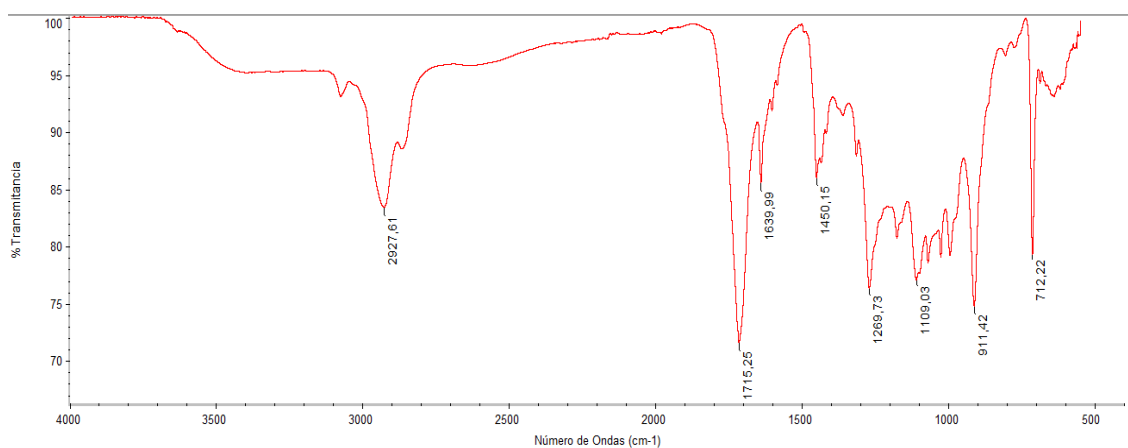


Figura 7. Espectro IR del producto de polimerización de 5 y 5*.

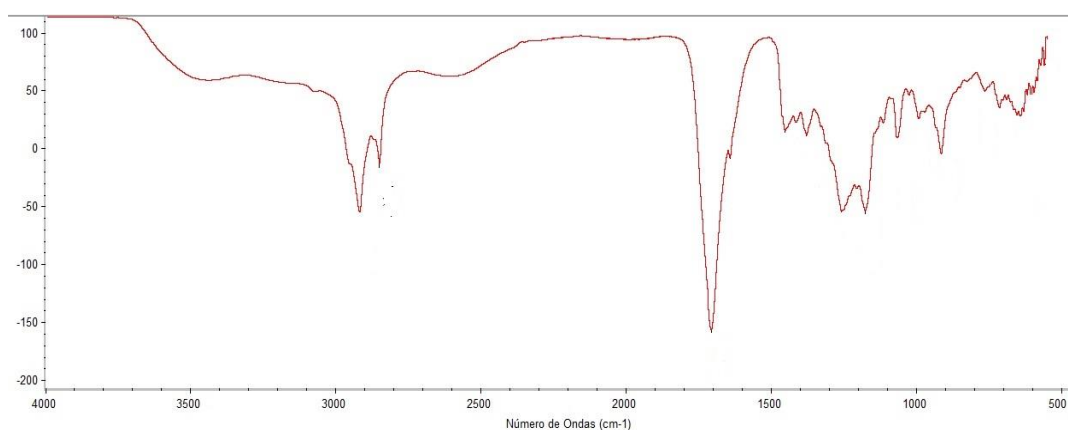


Figura 8. Espectro IR del producto de polimerización tratado con H_2SO_4/H_2O .

El polímero (7) también se caracterizó por espectrometría de masas. En el espectro MS obtenido por ionización ES que se muestra en la figura 9, se revelan pesos moleculares altos, con un m/z observado hasta de 3967, teniendo en cuenta que el valor máximo permitido por el equipo es de $m/z=4000$.

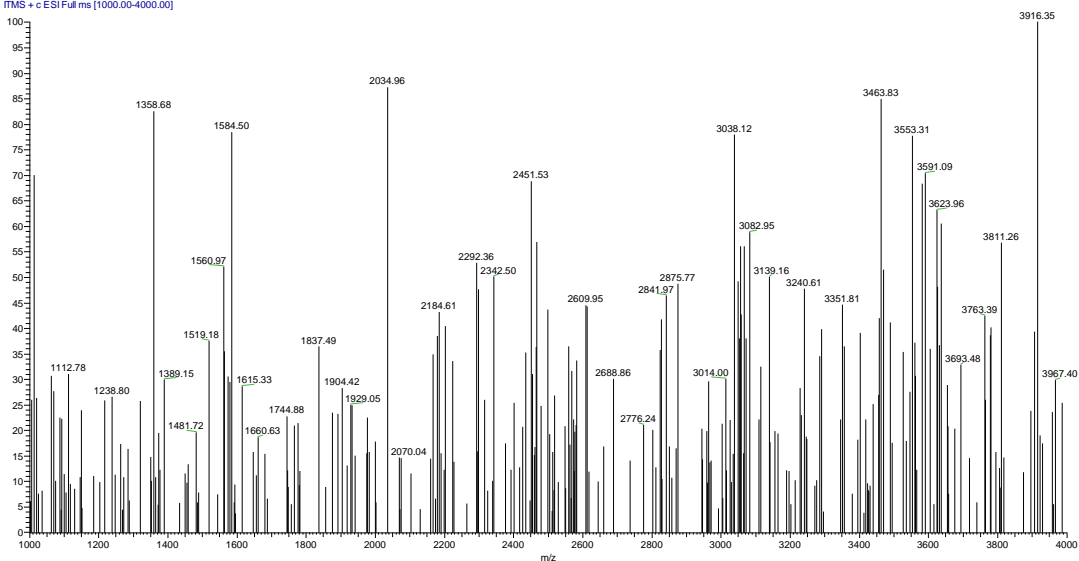
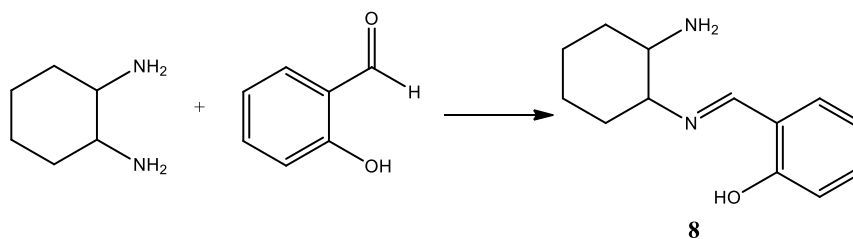


Figura 9. Espectro MS del producto de polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.

Obteniendo el polímero (7), se da paso a la funcionalización con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol, para la cual primero se hace necesario llevar a cabo la síntesis de este último compuesto a partir de la reacción entre 1,2-ciclohexanodiamina y salicilaldehído.

6.1.4 Síntesis de 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol

Como el propósito es la síntesis de un polímero que en su estructura contenga grupos hidroxilo, amida e imina con pares electrónicos libres para interactuar con iones metálicos como Au^{3+} , se diseñó la ruta de síntesis del 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol (8) como se muestra en el esquema 15. La síntesis se realizó a partir de la reacción de condensación entre la 1,2-ciclohexanodiamina y el salicilaldehído según el mecanismo descrito en el esquema 6. En este caso, mantener el pH de la reacción es fundamental ya que el ácido actúa como un catalizador para la formación de la carbinolamina, que se transforma en la imina mediante la deshidratación, al perder una molécula de agua y formar el doble enlace carbono – nitrógeno. No obstante el medio no puede ser demasiado ácido, porque la amina se protonaría completamente y se convertiría en un catión de amonio, perdiendo su nucleofilicidad, lo que implica una disminución en el porcentaje de rendimiento. Por este motivo, como ácido catalizador se usó el ácido acético para mantener el pH apropiado de 4,5.



Esquema 15. Síntesis del 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol (8)

Con el procedimiento indicado se obtuvo un producto amarillo viscoso, con un rendimiento de reacción del 90%. La formación del grupo imino se confirmó por espectroscopia IR. El espectro de la figura 10 muestra las bandas características de una amina primaria a 3418cm^{-1} de N-H y 1350cm^{-1} C-N, la banda del grupo imina a 1629cm^{-1} de C=N, entre la región de 3070cm^{-1} a 3600cm^{-1} la banda del grupo OH, que al presentarse en la misma región de la amina primaria se solapan y no hay buena resolución. Se observa también un aumento significativo en la banda a 2855 y 2926cm^{-1} , bandas características de la vibración simétrica y asimétrica respectivamente de los grupos CH_2 debido a la presencia del ciclohexano. En 1464cm^{-1} se encuentra el movimiento en forma de tijera de los grupos $-\text{CH}_2$ y a 718 se observa una banda de gran intensidad debida al balanceo de cadena de al menos 4 grupos $-\text{CH}_2$.

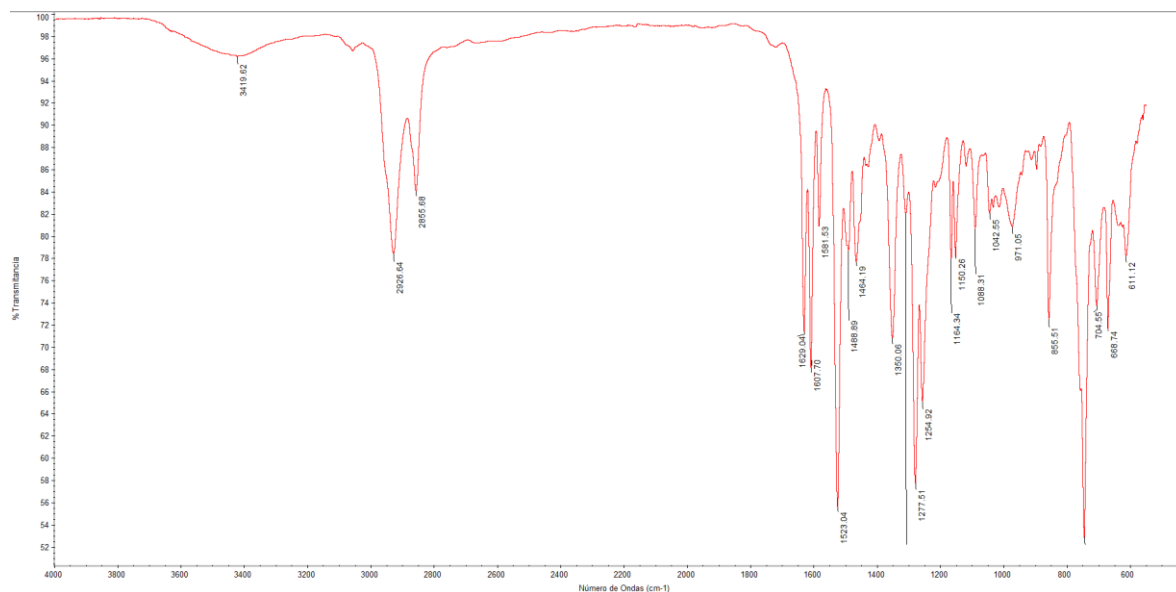


Figura 10. Espectro IR del producto 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.

El espectro RMN ^1H de la figura 11 revela una señal a campo bajo con un desplazamiento de $8,7\text{ ppm}$ que corresponde al protón que acompaña al carbón del grupo imina, que por efecto del nitrógeno presenta mayor desprotección. Era de esperar una señal a $5,3\text{ ppm}$ y para el grupo OH que al parecer se encuentra solapada con la señal intensa en esta región que corresponde al solvente (etanol). A $6,8\text{ ppm}$ señales para los protones 2 y 4 que corresponden a los protones de los CH del anillo bencílico como un multiplete, que al hacer la resolución corresponde a un doblete de dobletes; de igual forma esta la señal para los protones 3 y 5 a $7,5\text{ ppm}$ del anillo bencílico. En 3 ppm se observa una señal que integra para dos protones que corresponden a los protones de la amina. Hacia campo más alto se encuentran las señales de los protones de los CH_2 del ciclohexano que presentan mayor protección para los protones 8, 9, 10 y 11. Los protones 7 y 12 tienen desplazamientos hacia campo más bajo respecto a los anteriores por la desprotección que genera el nitrógeno de la imina y de la amina respectivamente.

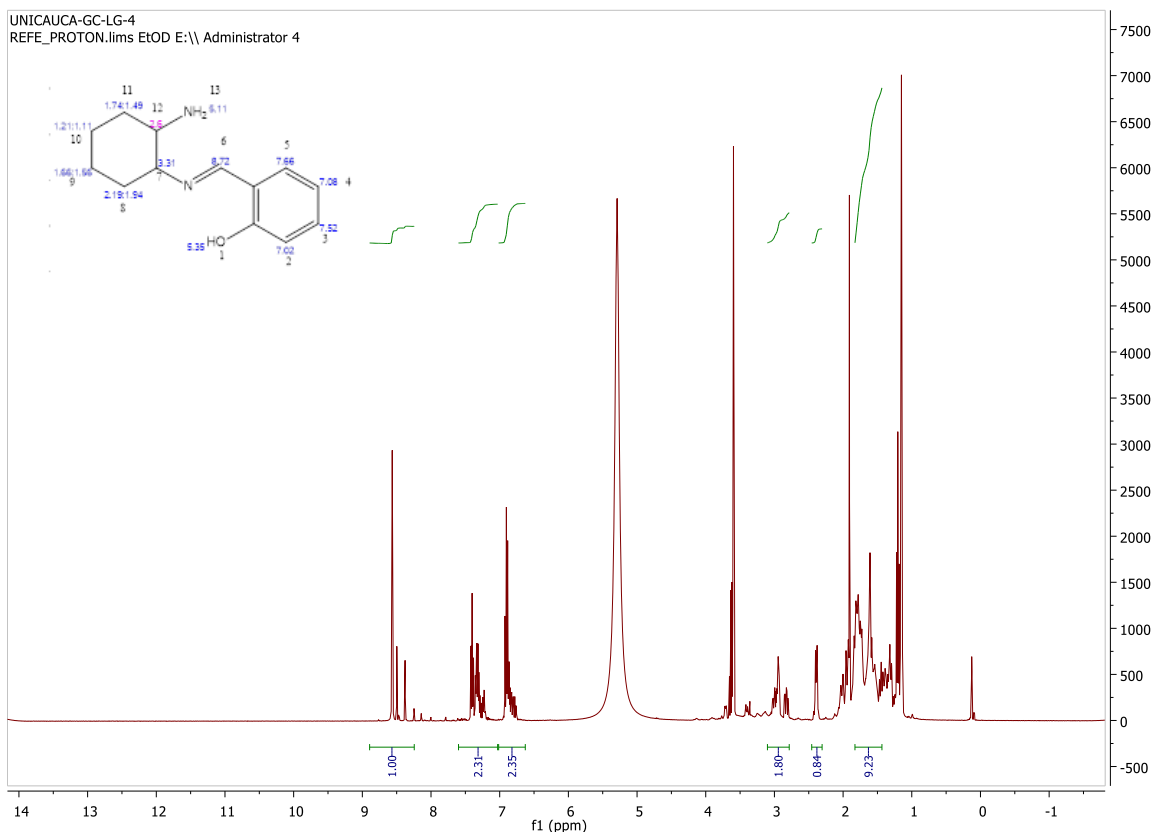


Figura 11. Espectro RMN ^1H del producto 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.

En el espectro RMN ^{13}C y DEPT de la figura 12, se presenta la señal del C 1, hacia campo bajo con un desplazamiento de 161 ppm que presenta el mayor efecto de desprotección por el ambiente químico que genera el grupo OH. En DEPT esta señal desaparece al ser un carbono sin hidrógenos enlazados a él. En esta región también se encuentra la señal del C 7, que pertenece al C=N, y que en DEPT presenta la señal en fase positiva por tratarse de un CH, en la región de 117 a 132 ppm están las señales de los C 2, 3, 4, 5 y 6 que al tener un ambiente químico equivalente causado por el anillo bencílico tienen desplazamientos similares. En DEPT también presentan las señales en fase positiva por tratarse de CH, a excepción del C6 cuya señal desaparece. En la región de 24 a 32 ppm aparecen las señales de los C 9, 10, 11 y 12, del ciclohexano, que en DEPT se presentan en fase negativa al tratarse de CH_2 ; sin embargo por tener desplazamientos tan cercanos los C11 y 12 se presentan como una sola señal. Los C 13 y 8 por efecto de los nitrógenos cercanos de la amina y la imina presentan desplazamientos a campo más bajo y en DEPT presentan las señales en fase positiva.

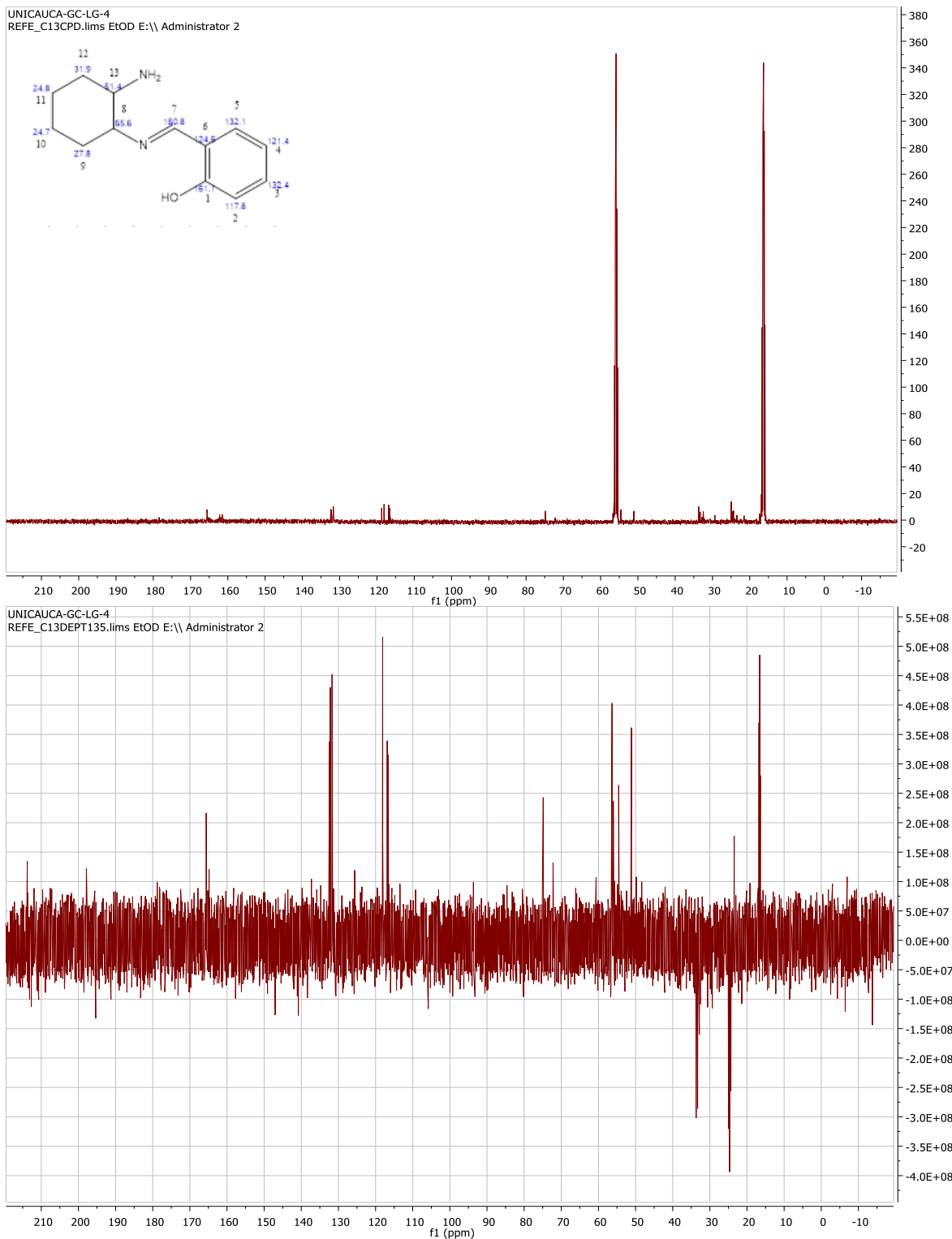


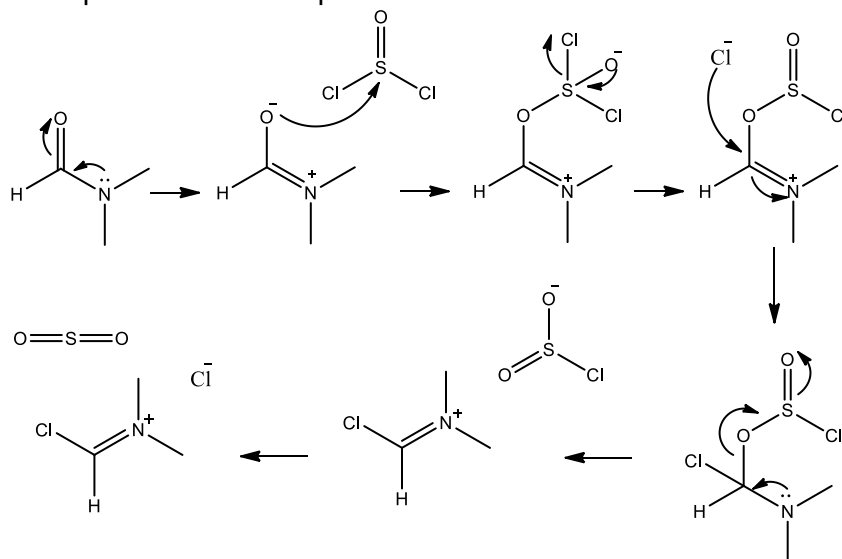
Figura 12. Espectro RMN ^{13}C y DEPT 135 del producto 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol

De esta manera se confirma la formación del producto(8) 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol para llevar a cabo la funcionalización del polímero.

6.1.5 Funcionalización del polímero con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.

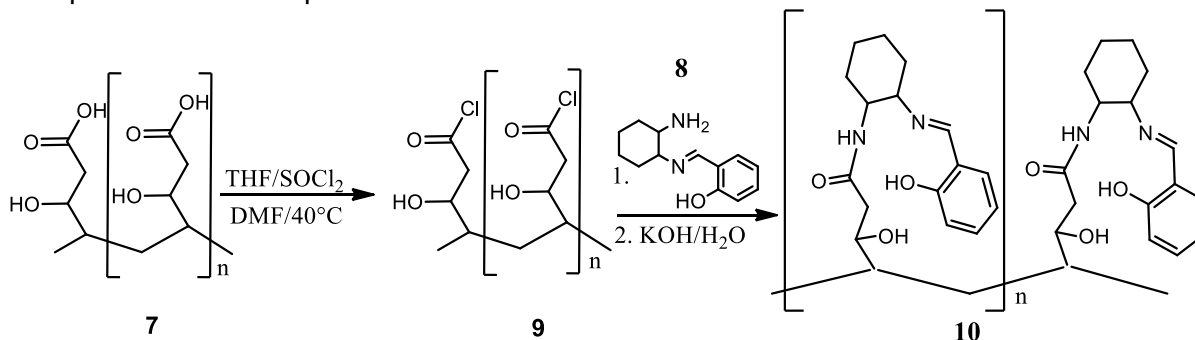
Luego de haber obtenido el producto 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol, se hizo la funcionalización del polímero 7. Fue necesario activar el ácido carboxílico para formar un cloruro de acilo por acción del cloruro de tionilo, como se muestra en el esquema 7 y luego generar el ataque nucleofílico por parte de la amina.

Se usó DMF como catalizador de la reacción, ya que permite la formación in situ de un intermediario ion iminio α -clorinado, que presenta un carácter electrofílico mayor en comparación al cloruro de tionilo, lo que genera una rápida interacción con el ácido carboxílico para obtener el cloruro de acilo necesario, con la ventaja de regenerar la DMF[51]. El ciclo catalítico de la DMF se representa en el anexo 1. La formación de este intermediario se representa en el esquema 16.



Esquema 16. Formación del complejo [54]

El tiempo de reacción para la formación del cloruro de acilo fue de 45 minutos y 15 minutos para síntesis de la amida utilizando una relación de 1:1 (cloruro de acilo:2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol) adicionando gota a gota el cloruro de acilo sobre la amina, para garantizar la formación de un grupo amino en cada unidad monomérica, como se representa en el esquema 17.



Esquema 17. Funcionalización del polímero 7 con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.

El producto fue caracterizado por espectroscopia IR figura 13, RMN ^1H figura 14, RMN ^{13}C figura 15 y espectrometría de masas figura 16.

El espectro IR del producto 10 que se muestra en la figura 13, presenta bandas similar al espectro del producto 8, ya que se mantienen los grupos funcionales, con la diferencia que el grupo amina cambia a un grupo amida, hecho que se refleja en la considerable disminución de la banda a 1350 cm^{-1} que corresponde al enlace C-N de una amina y aparece con una intensidad media a 1579 cm^{-1} la banda que se atribuye a C=O de una amida, al igual que las bandas características de la vibración simétrica y asimétrica de los grupos CH_2 debido a la presencia del ciclohexano sufrieron desplazamiento hacia valores de mayor número de onda hacia 2857 cm^{-1} y 2990 cm^{-1} por efecto de la amida. La banda en 1629 cm^{-1} de C=N del grupo amina permanece constante.

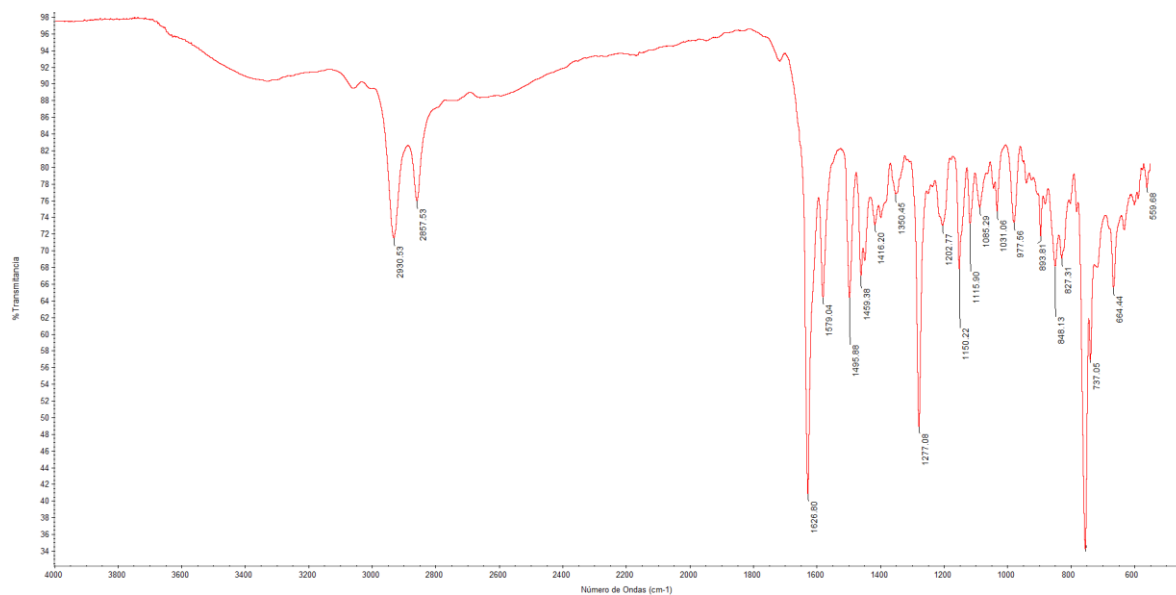


Figura 13. Espectro IR polímero funcionalizado con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol

Al igual que en el espectro de IR, se hace pertinente la comparación del espectro RMN ^1H obtenido para el compuesto 10 respecto al 8, ya que la evidencia principal de la funcionalización está en la aparición de las señales características de la formación de una amida y la desaparición de las señales de la amina. Según lo reportado en la figura 14, esta funcionalización se confirma por la señal en 5,8 ppm que integra para un hidrogeno y es característica de las amidas y desaparece la señal de la amina, y en esta región aparecen las señales de los protones 14 y 15. En este caso si es posible observar la señal para el OH en 5,1 ppm por el cambio de solvente (cloroformo). Tanto las bandas de la imina a 8.5 ppm como las de los metinos del grupo bencílico y los metilenos del ciclohexano permanecen constantes.

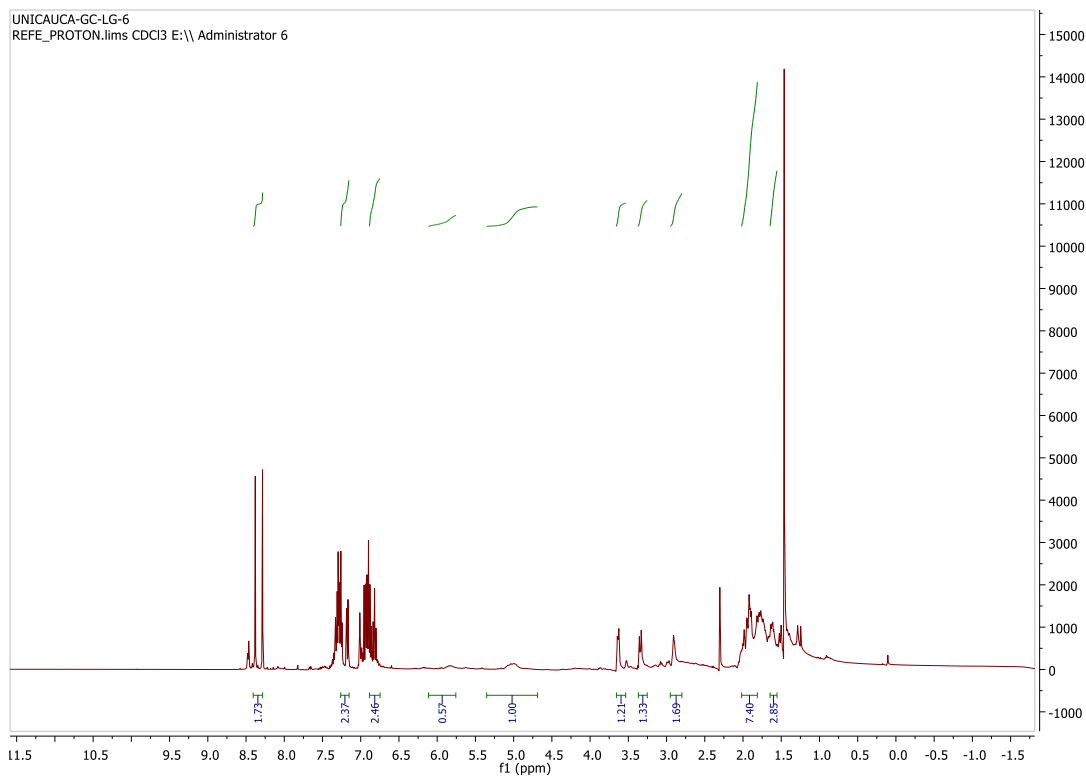


Figura 14. Espectro RMN ^1H del polímero funcionalizado con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.

En el espectro RMN ^{13}C para el compuesto 10 que se presenta en la figura 15, la señal concluyente de esta funcionalización es la que aparece en 165 ppm que corresponde a $\text{C}=\text{O}$ de las amidas, y de la misma forma que en los espectros IR y RMN ^1H , las otras bandas permanecen constantes. De esta manera se confirma la formación del polímero funcionalizado 10.

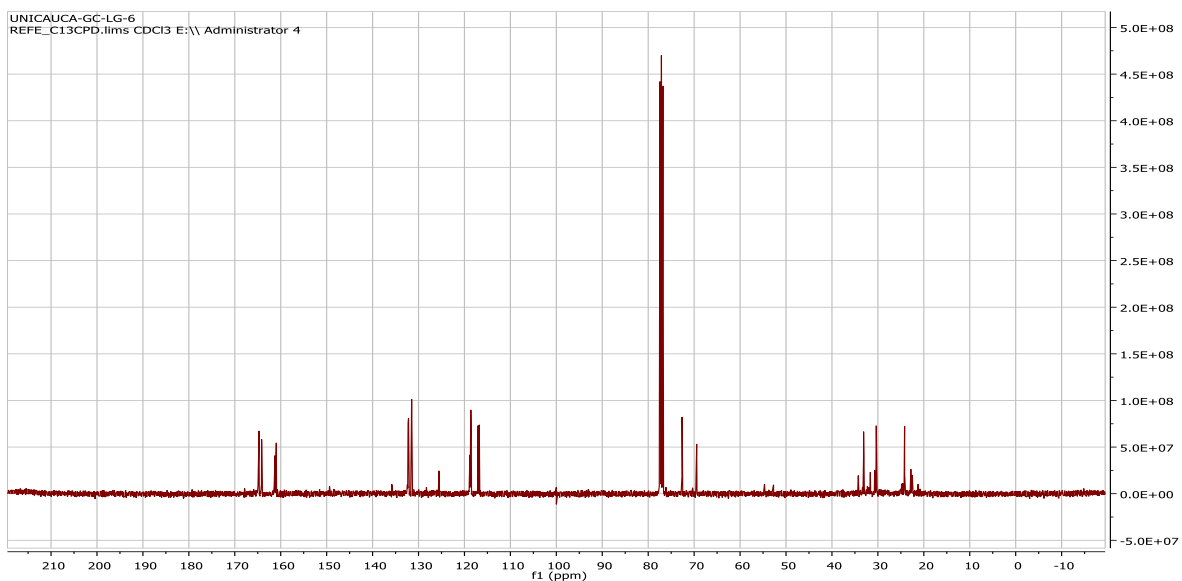


Figura 15. Espectro RMN ^{13}C del polímero funcionalizado con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.

En el espectro MS obtenido con ionización ES del polímero sintetizado poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol que se muestra en la figura 16, se observan valores de masas altos al igual que en el espectro MS del polímero sin funcionalizar, encontrando un valor máximo (por limitación del instrumento) de $m/z=3995$.

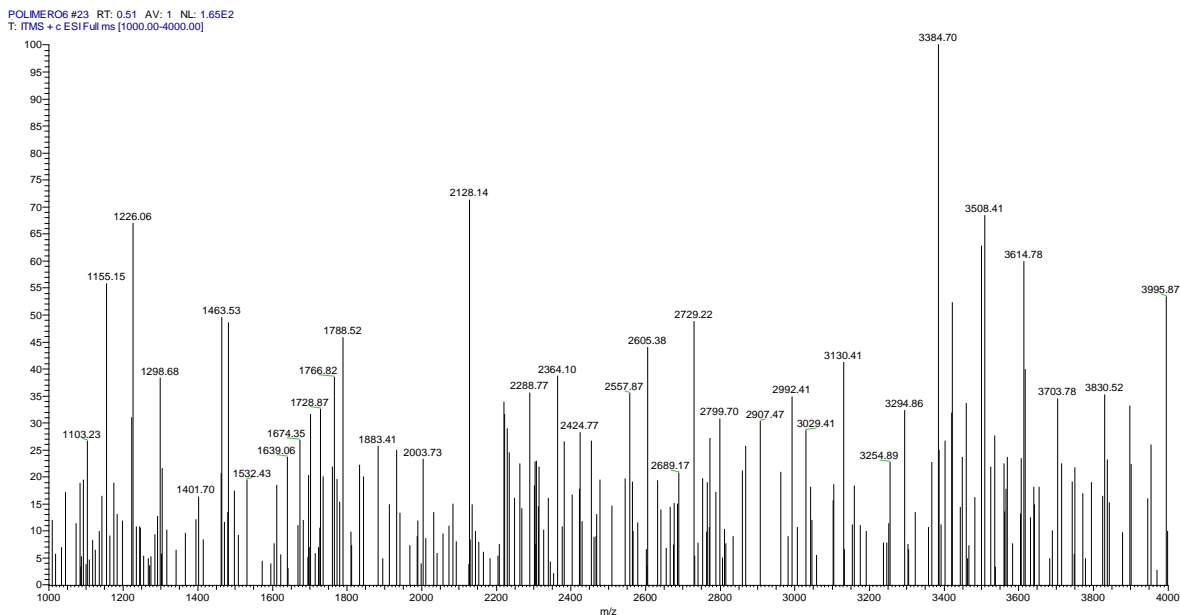


Figura 16. Espectro MS del polímero funcionalizado con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol.

El poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol se caracterizó por calorimetría diferencial de barrido y temperaturas de transición. En la figura 17 se muestran las curvas calorimétricas del polímero caracterizado por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en la cual se identifican las tres zonas principales que dan información útil de los cambios que puede sufrir en la estructura dicho polímero respecto al flujo de calor y las variaciones porcentuales de masa. A una temperatura cercana a los 40 °C se observa un pequeño salto de la línea base, por la transición vítrea (T_g). Luego un aumento en el flujo de calor por posibles procesos exotérmicos al interior del polímero, seguido de un proceso endotérmico a 150°C, donde empieza el rango de fusión de la fase cristalina. Como se produce la degradación del material, a temperaturas mayores de 150°C, el flujo de calor aumenta evidenciando el proceso exotérmico y finalmente en un segundo ciclo no se presenta señal alguna, debido a la degradación total del polímero.

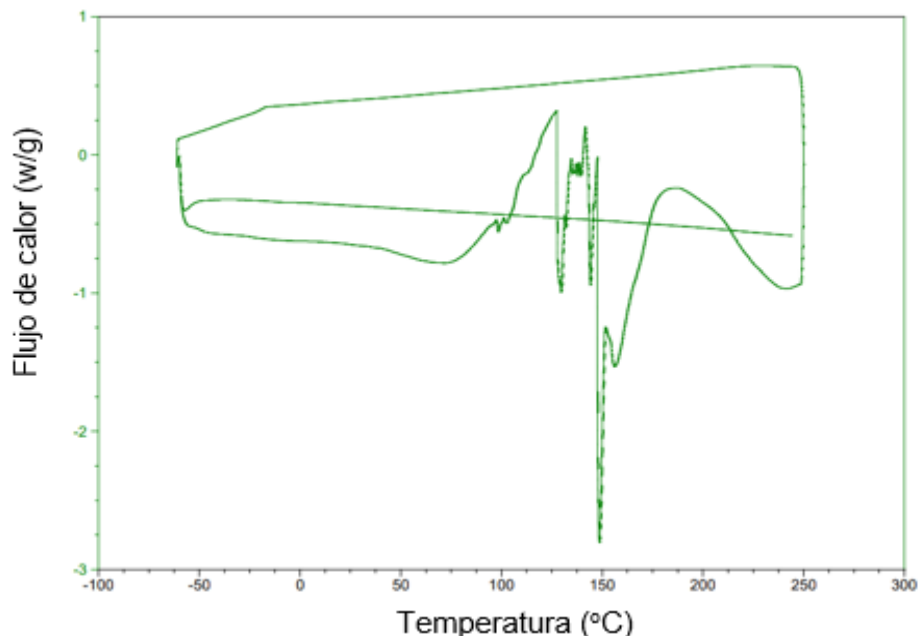


Figura 17. DSC del poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol

Con el análisis termogravimétrico (TGA), se confirma que el polímero se degrada con el aumento de la temperatura a partir de los 100°C, con una pérdida gradual de masa hasta llegar a un valor del 35% de peso cuando la temperatura alcanza un valor cercano a los 400°C

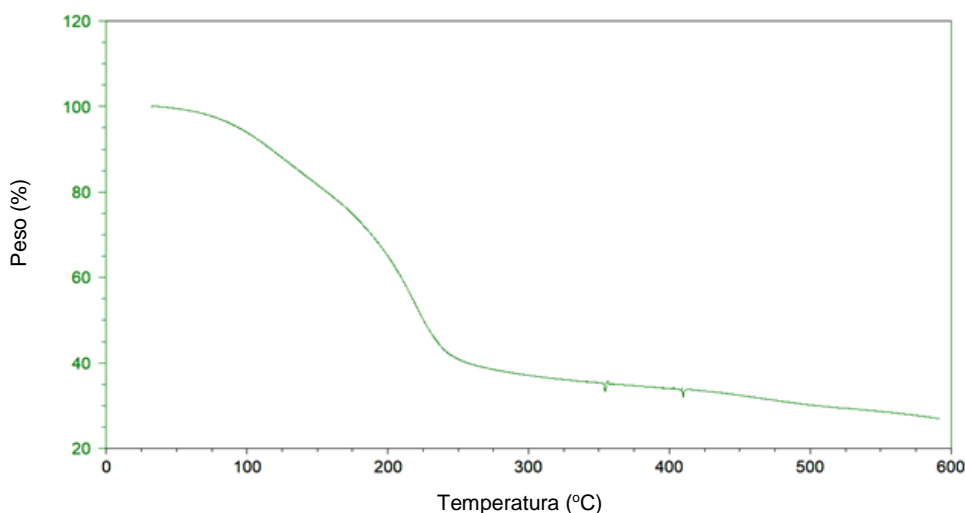


Figura 18. TGA del poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol

Con el polímero sintetizado y caracterizado, en el cual se garantiza la presencia de grupos alcohol, amida e imina que proporcionan pares electrónicos libres para interactuar con los iones metálicos de interés, se da paso a la fabricación de membranas que en su composición incluyen dicho polímero.

6.2 FABRICACIÓN DE LAS MEMBRANAS.

En la fabricación de las membranas se usó el polímero sintetizado, el cual genera los sitios activos de interacción con los iones de Au^{3+} , PVC como material para mejorar las propiedades mecánicas del polímero, NPOE como plastificante y en algunos casos TFB-Na como sal intercambiadora, todos estos reactivos disueltos en THF según el procedimiento descrito en el numeral 5.3.

Se obtuvieron diferentes membranas, fácil de extraer del molde de vidrio, que luego fueron puestas en las celdas de trabajo de polipropileno con capacidad de 85 cm^3 cada una como se muestra en la figura 19.

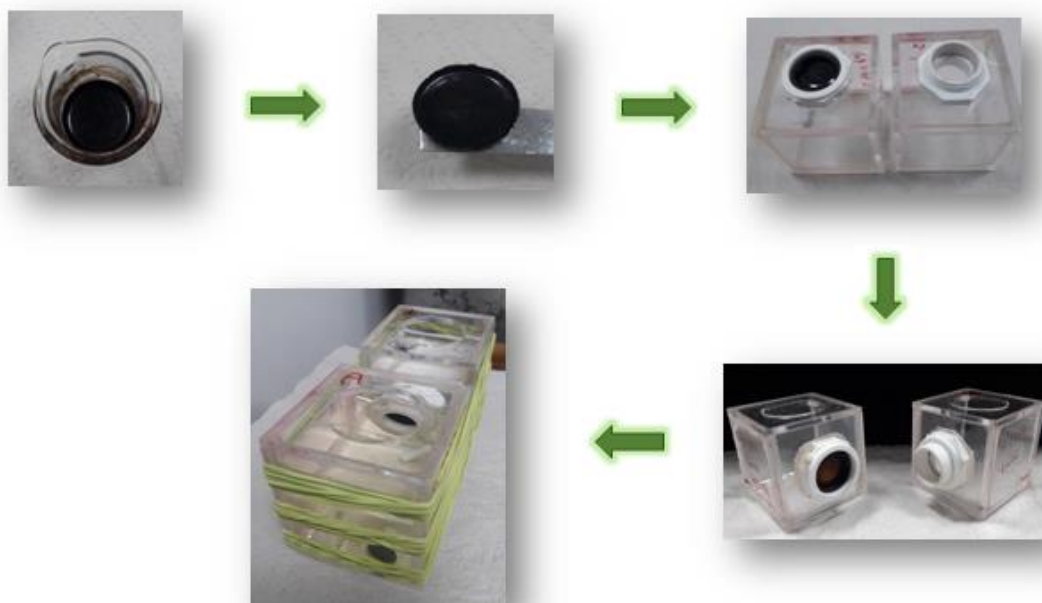


Figura 19. Membrana fabricada instalada en las celdas de trabajo.

Estas membranas actúan como barrera entre una celda que es la fase de alimentación o donora, que es la que provee los iones de interés y la otra celda que es la fase receptora o aceptora, que es un electrolito inerte. La fase donora es una solución de $\text{Au}^{3+} 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ en $\text{KNO}_3 0.1 \text{ M}$ y la fase aceptora es una solución de $\text{KNO}_3 0.1 \text{ M}$, ambas fases con pH de 4.0, ya que se sabe que los medios en donde se encuentran los iones de interés son fuertemente ácidos. Este es otro parámetro de estudio que se describirá más adelante.

Este tipo de membrana se clasifica como membrana sintética polimérica funcionalizada, ya que se ha seguido una ruta única de síntesis para llegar al monómero de partida, el cual después se polimerizó y se funcionalizó, permitiendo generar el poli-2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol que no ha sido reportado en la literatura. Este polímero es el principal responsable de las propiedades únicas a las membranas fabricadas.

De acuerdo a su composición y su grosor, las membranas, permiten el paso a través de ellas selectivamente de iones de Au^{3+} , como se detalla en los siguientes numerales.

6.3 COMPORTAMIENTO DE LAS MEMBRANAS HACIA LOS IONES DE Au³⁺

6.3.1 Efecto de la composición de las membranas sobre el porcentaje de extracción de iones Au³⁺

Con el fin de fabricar la membrana que presente el mejor comportamiento frente a la extracción de iones de Au³⁺, además de generar membranas resistentes y de fácil manipulación, se evaluó el efecto que cada componente tiene sobre la interacción con dichos iones. Para esto se fabricaron diferentes membranas variando la relación entre el 20 y 50% del polímero sintetizado, entre 24 y 60% de PVC, 24 y 47% de NPOE y en algunos casos entre 2,9 y 4,8% de TFB-Na.

La primera relación que se estudió para la fabricación de las membranas fue de 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na. Se obtuvo una membrana con 50 µm de espesor de fácil manipulación, que sirvió de barrera entre la fase donora que fue una solución de Au³⁺ 5x10⁻⁴M en KNO₃0.1M con pH 4.0 y la fase aceptora que fue una solución de KNO₃0.1M, con pH 4.0. Este sistema permite que la membrana permanezca en contacto con las dos fases, de tal manera que se puede evaluar si hay transporte de los iones de Au³⁺ a través de ella. El experimento se dejó por 72h, sacando alícuotas cada 8h para luego cuantificar los iones de oro en ambas fases por espectrofotometría de absorción atómica.

La concentración en la fase aceptora fue del 50.12% y en la fase donora del 39.92% de la concentración inicial de los iones de oro al final de las 72h, sugiriendo que un 9.96% de los iones de oro se adsorbieron sobre la membrana, lo cual, se confirmó después de un proceso simple de lixiviación con tiourea en presencia de un agente oxidante y en medio ácido. En este experimento se observó como a medida que aumenta el tiempo, la concentración de iones de oro en la fase aceptora aumenta y en la fase donora disminuye, como se muestra en la figura 20.

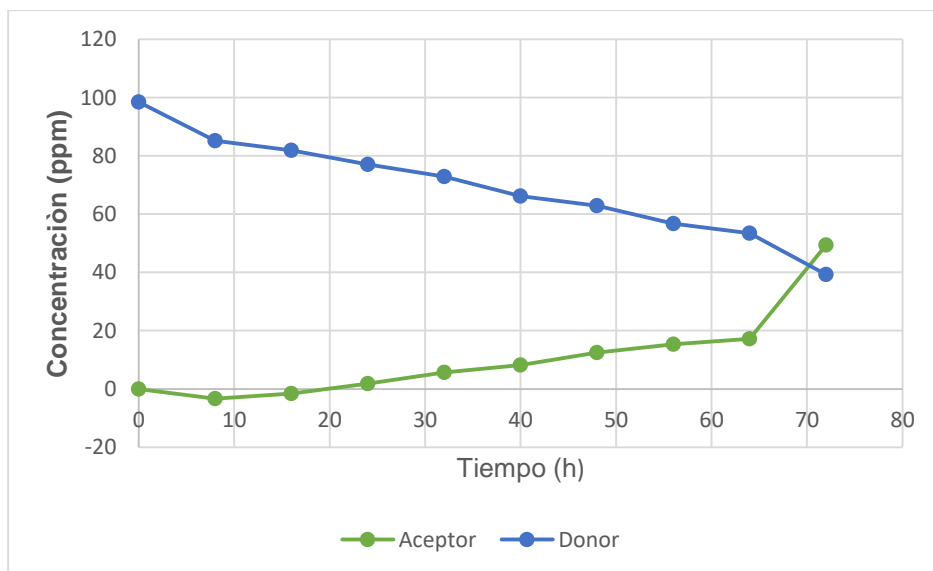


Figura 20. Variación de la concentración en la fase aceptora y en la fase donora respecto al tiempo (72 h) con la membrana de composición 1: 20%polimero, 30%PVC, 47%NPOE, 3%TFB-Na.

El experimento inicialmente se llevó a cabo por 72h, esperando alcanzar el equilibrio de transporte entre las dos fases, sin embargo como se muestra en la gráfica 1, es necesario llevarlo a cabo por tiempo más prolongado con el fin de observar el comportamiento en ambas fases, como se muestra en la figura 21.

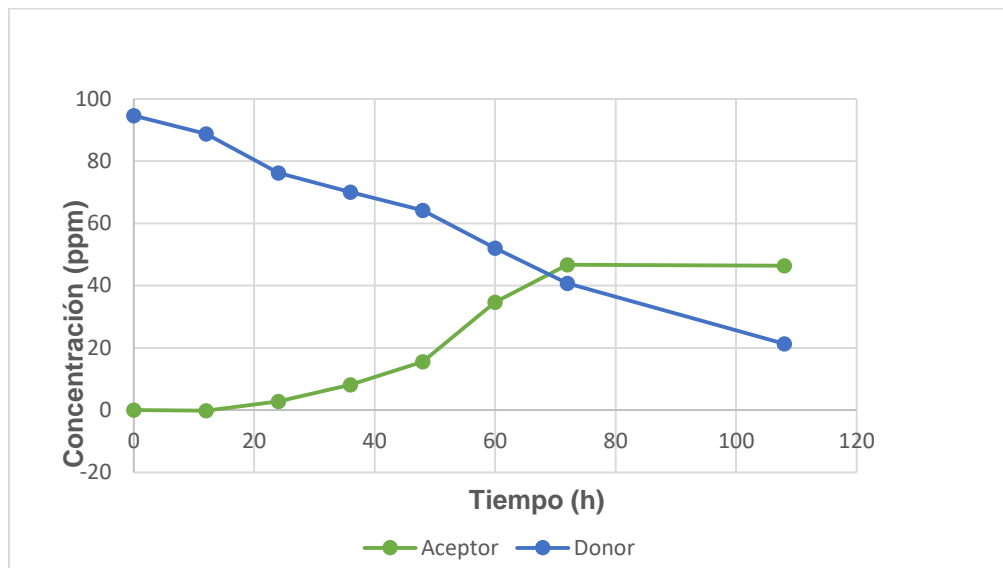


Figura 21. Variación de la concentración en la fase aceptora y en la fase donora respecto al tiempo (108 h) con la membrana de composición 1: 20%_{polimero}, 30%_{PVC}, 47%_{NPOE}, 3%_{TFB-Na}.

Al aumentar el tiempo del experimento, se observa como la concentración final de iones de oro en la fase aceptora fue de 48.98%, un valor similar al obtenido en el experimento de la gráfica 1, pero la concentración final en la fase donora fue de 21.30%, sugiriendo que a mayor tiempo de contacto entre la membrana y las fases, se favorece el proceso de adsorción sobre la membrana. Las tablas de datos y curvas de calibración se encuentran en el anexo 2 A y B, para las gráficas 1 y 2 respectivamente.

De esta manera en las primeras horas se genera un gradiente de concentración a través de la membrana que permite el transporte, pero a un tiempo mayor de 72h el proceso de transporte se detiene porque posiblemente los sitios activos de la membrana se saturan con los iones de oro, esto también se evidencia porque la membrana toma una coloración dorada. Sin embargo, este fenómeno de adsorción no genera inconvenientes, ya que al igual que en el anterior experimento, por medio de lixiviación con tiourea se genera el proceso de desorción de los iones de oro desde la membrana empleada, permitiendo obtener un 78.6% de extracción. Por lo anterior se concluye que esta composición de membrana genera buenos porcentajes de extracción de oro, comparado a los porcentajes que se obtienen con técnicas tradicionales como la cianuración que no supera el 50% de extracción y que se deben usar numerosos pasos para aumentar dicho porcentaje.

Aunque se ha logrado la construcción de una membrana que genera buenos porcentajes de extracción de oro, es necesario estudiar el efecto de sus componentes con el fin de evidenciar si existe o no un efecto sinérgico entre ellos que potencialice o disminuya este porcentaje de extracción.

Para esto se fabricó una membrana de composición 2: 20% polímero, 47% PVC y 33% NPOE, pero sin la presencia de TFB-Na. El experimento se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de concentración en las celdas de trabajo que en el experimento anterior pero tomando alícuotas cada 12h durante 72h, en cada una de las celdas para analizar el contenido de iones de oro por espectrofotometría de absorción atómica. Este comportamiento se muestra en la figura 22.

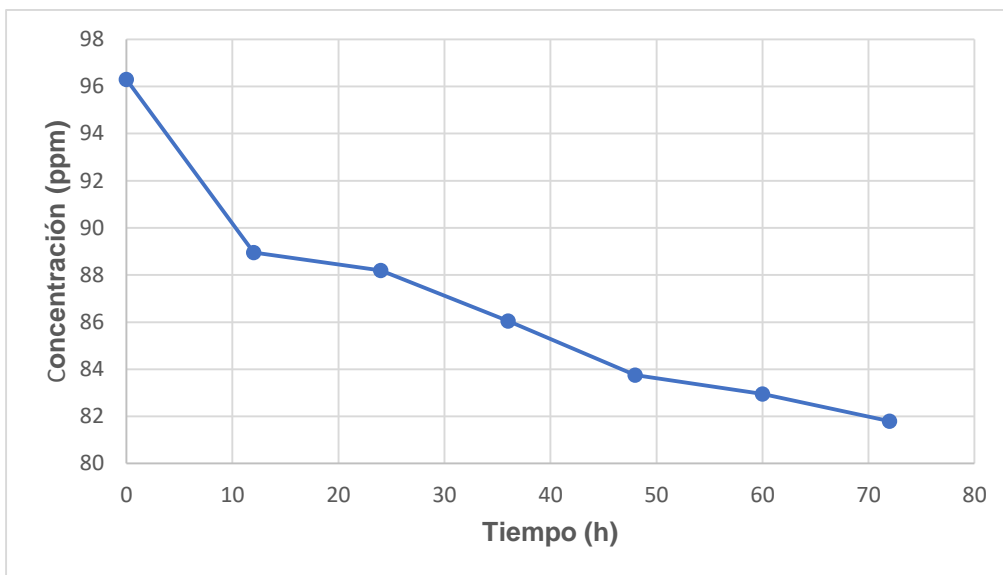


Figura 22. Variación de la concentración en la fase donora respecto al tiempo (72 h) con la membrana de composición 2: 20%_{polímero}, 47%_{PVC}, 33%_{NPOE}.

A diferencia de lo encontrado con la membrana de composición 1, en este caso la concentración de oro en la fase aceptora fue 0%, y en la donora disminuyó un 15% (La tabla de datos y la curva de calibración para el análisis de los porcentajes de oro por absorción atómica se encuentran en el anexo 3), por lo cual no hubo transporte a través de la membrana, solo se presentó el fenómeno de adsorción sobre ella, que después de la lixiviación se recuperó un 12% de oro, porcentaje similar al obtenido en el primer experimento (9.96%).

Lo que sugiere que la presencia del TFB-Na en la membrana es necesaria para generar una especie de transporte facilitado a través de ella, ya que el TFB-Na es una sal que por su estructura permite el intercambio iónico, mostrando así un posible efecto sinérgico entre el polímero sintetizado y el TFB-Na, en donde el polímero genera los sitios activos de interacción con los iones de oro y el TFB-Na permite el movimiento de estos iones a través de la membrana, para que se dé el paso desde la fase donora hacia la fase receptora.

Para confirmar este comportamiento, se fabricó una membrana de composición 3: 57% PVC, 40% NPOE y 3% TFB-Na, es decir sin polímero. Con esta membrana al hacer el análisis por absorción atómica de la cantidad de oro, no se encontró oro en la solución receptora, entonces no hubo transporte, y en la donora solo disminuyó un 3%, que después de la lixiviación se recuperó un 2.2%, lo cual va de acuerdo a lo planteado anteriormente, al no haber polímero no hay gran cantidad de sitios activos para que los iones de oro interactúen, por ende el porcentaje de extracción disminuye de un 78.6% que se logra con la membrana de composición 1, que tiene tanto el polímero como el TFB-Na a un 2.2% de la membrana de composición 3, que no contiene el polímero.

Una vez evaluado el efecto que el TFB-Na tiene sobre la membrana polimérica, se estudia el efecto de aumentar la cantidad de polímero y eliminar el NPOE sobre el porcentaje de extracción de oro. Para esto se fabricaron tres membranas más con las composiciones que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Composición de la membrana 4, 5 y 6

	% Polímero	% PVC	% NPOE
Membrana de composición 4	30	40	30
Membrana de composición 5	40	30	30
Membrana de composición 6	40	60	0

Al aumentar el porcentaje de polímero sobre las membranas, el porcentaje de extracción de oro aumenta respecto a la cantidad que se adsorbe, ya que en estos casos no se usó el TFB-Na. Por lo tanto el análisis se hace respecto a los datos obtenidos con absorción atómica de la cantidad de oro que disminuye en la fase donora y con la concentración encontrada en las soluciones de lixiviación (La tabla de datos y la curva de calibración se encuentra en el anexo 4). Los porcentajes de extracción con cada membrana se consignan en la tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje de extracción (%) con las membranas de composición 4, 5 y 6

	% de Extracción
Membrana de composición 4	51.08
Membrana de composición 5	59.25
Membrana de composición 6	11.32

Respecto a la membrana de composición 4 y 5 se observa una relación lineal entre el porcentaje de extracción y la cantidad de polímero, ya que al aumentar el % de polímero en la membrana, se aumentan los sitios activos de interacción con los iones de oro, por tanto hay un mayor porcentaje de extracción respecto a la cantidad adsorbida en la membrana de composición 1 (9.96%). También es evidente que en la membrana de composición 6, el porcentaje de extracción de oro disminuye considerablemente a pesar de tener un 40% de polímero. Esto se debe a la ausencia del plastificante NPOE, ya que se produce rigidez en la estructura de la membrana y se pierde la homogeneidad. Posiblemente al usarla en soluciones ácidas, parte del polímero se pierde y por ende se disminuyen los sitios activos para la extracción, además para el transporte a través de la membrana, el flujo de los iones se vería restringido al aumentar considerablemente la rigidez. Por lo anterior para este tipo de membranas es indispensable usar un plastificante que permita mejorar las propiedades de resistencia mecánica y buena plasticidad, que en conjunto con el polímero proporcionen las condiciones apropiadas para alojar las especies de interés.

Como se observa un efecto positivo sobre la extracción de oro al aumentar el porcentaje de polímero, se fabricaron tres membranas más, en las cuales se aumentó el porcentaje de polímero y se varió la concentración de TFB-Na. La composición y el porcentaje de extracción de cada membrana se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Porcentaje de extracción con las membranas de composición 4, 5 y 6

	% Polímero	% PVC	% NPOE	% TFB-Na	% de Extracción
Membrana de composición 7	47.6	23.8	23.8	4.8	26.42
Membrana de composición 8	48.5	24.3	24.3	2.9	29.72
Membrana de composición 9	50	25	25	0	16.99

Al aumentar el porcentaje de polímero alrededor de 50% sobre las membranas, estas presentaron un cambio muy significativo en la elasticidad, generando membranas muy viscosas difíciles de manipular, por lo que se hizo necesario aumentar el espesor de las mismas, lo que a su vez, tuvo efecto sobre el porcentaje de extracción, pues este disminuyó a pesar de tener un alto contenido de polímero.

Pero a pesar de este comportamiento, la tendencia respecto a la presencia del TFB-Na se mantiene, ya que la membrana de composición 8, que tiene cerca del 3%, presenta el mayor porcentaje de extracción de oro, a diferencia de la membrana de composición 9, que no tiene TFB-Na y que presentó el menor porcentaje de extracción. También es evidente que el aumento de TFB-Na no garantiza mayor porcentaje de extracción, ya que es una sal y a altas concentraciones cristaliza en la membrana y se pierde la homogeneidad del material; esto ocurrió con la membrana de composición 7. Los datos de concentración en ppm obtenidos por absorción atómica se presentan en el anexo 5.

Aumentar el porcentaje de polímero en la fabricación de las membranas aumenta el número de sitios activos, pero cuando se trabajan con membranas con porcentajes de polímero cercanos al 50%, se afecta significativamente la consistencia de dichas membranas, lo que conlleva a aumentar el espesor, afectando el porcentaje de extracción. Por tal razón se hizo necesario estudiar el efecto del espesor de la membrana sobre el porcentaje de extracción, como se muestra en el siguiente numeral.

6.3.2 Efecto del espesor de las membranas sobre el porcentaje de extracción de iones Au³⁺

Para determinar el efecto que tiene el espesor de membrana sobre el porcentaje de extracción de Au³⁺, se fabricaron tres membranas de composición 1: 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na, con espesor de 50 µm, 100 µm y 200 µm. Estos experimentos se llevaron a cabo por 72h en agitación constante en ambas fases. La solución donora fue una solución de Au³⁺ 1x10⁻⁴ M en KNO₃ 0.1M y la solución receptora una solución de KNO₃ 0.1M, ambas a pH 4.0. Se monitoreó la concentración al inicio y al final por absorción atómica, el porcentaje de extracción con cada membrana se muestra en la figura 23.

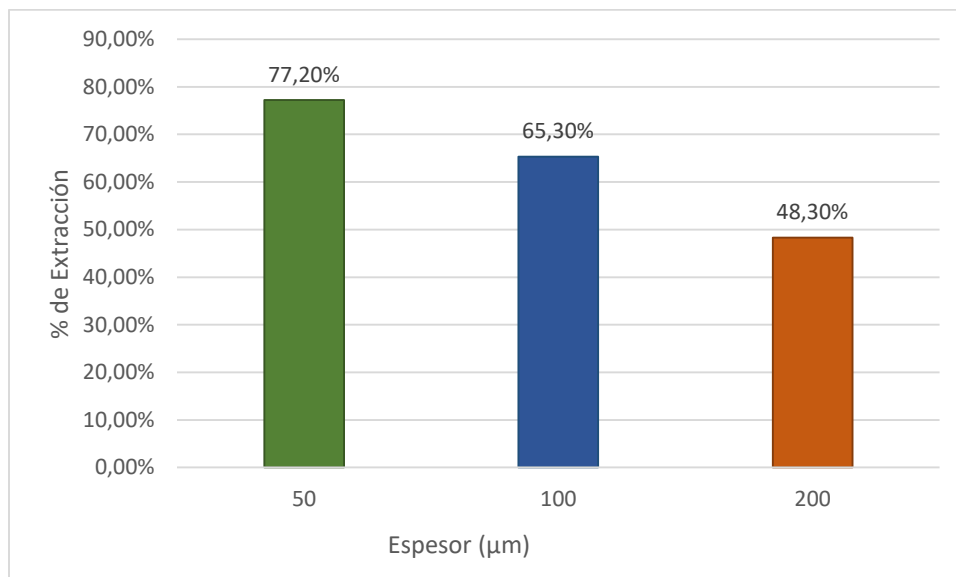


Figura 23. Porcentaje de extracción de Au^{3+} respecto al espesor de membrana 50 μm , 100 μm y 200 μm .

Como se observa en la figura 23, el espesor de membrana es un factor que tiene gran influencia sobre el porcentaje de extracción, presentando una relación inversamente proporcional, ya que al aumentar el espesor de membrana disminuye el porcentaje de extracción.

En este caso al aumentar el espesor disminuye la fluidez a través de la membrana, favoreciendo la adsorción sobre esta e impidiendo el paso de los iones de oro hacia la fase receptora. El 48.30% de Au^{3+} extraído con la membrana de espesor 200 μm fue obtenido de la solución de lixiviación y no de la fase receptora, además esta membrana al final de las 72 h presentó una coloración dorada en la superficie, característica propia de procesos de adsorción. En la membrana de espesor 50 μm si se presentó transporte a través de ella, encontrando un 47.3% de Au^{3+} extraído en la fase receptora y un 29.9% en la solución de lixiviación, para un total de extracción del 77.2%.

En la membrana con espesor de 100 μm , se presentaron los dos fenómenos: el transporte y la adsorción, encontrando un 29.5% de oro en la fase receptora y un 35.8% en la solución de lixiviación, confirmando que a medida que aumenta el espesor, con respecto a la membrana de 50 μm disminuye la capacidad de transportar los iones de oro y se favorece el proceso de adsorción. Los datos de absorción atómica en ppm se encuentran en el anexo 6.

El hecho de que al aumentar el espesor de la membrana disminuya el porcentaje de extracción, es un comportamiento previsible, debido a que en estas membranas se genera un transporte facilitado por acción del TFB-Na que, de acuerdo a lo planteado por Ariza [55], el TFB-Na puede estar parcialmente retenido en la matriz polimérica debido a la interacción iónica entre los grupos cargados negativamente y algunos grupos protonados del polímero; así el agente transportador está presente en el interior de la membrana tanto en forma libre como enlazado iónicamente, por lo cual al aumentar el espesor de membrana posiblemente se disminuye el flujo del transportador y a su vez el porcentaje de extracción.

Se ha visto como tanto la composición como el espesor de la membrana tienen efecto significativo sobre la interacción con los iones de oro y su respectivo porcentaje de extracción. Así se ha logrado fabricar una membrana de composición: 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na, con espesor de 50 μm , con la cual se logró un porcentaje de extracción de oro entre el 77.2% y 78.6%. Resultados prometedores en cuanto a la síntesis de nuevos materiales y diseño de métodos alternativos para la extracción de oro.

Para garantizar que este tipo de membranas poliméricas puedan llegar a ser competitivas con los métodos tradicionales de extracción, es necesario comprobar su estabilidad frente a los medios de extracción que generalmente son muy ácidos y su resistencia a varios ciclos de extracción. Estos factores se estudian en los siguientes numerales.

6.3.3 Estabilidad de la membrana polimérica frente a pH ácidos

Para estudiar la estabilidad de la membrana polimérica en medios fuertemente ácidos, primero fue necesario saber si la membrana era capaz de transportar iones H^+ y luego evaluar su estabilidad en soluciones con diferentes valores de pH.

El transporte de los iones H^+ se evaluó con una membrana de composición: 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na, con espesor de 50 μm . Se empleó el sistema de las dos celdas separadas con dicha membrana. A cada lado de la membrana se instaló un electrodo de referencia de Calomel para determinar el potencial de membrana. La solución donora fue KNO_3 0.1M a pH 7.0 y la solución receptora KNO_3 0.1M y MES 0.05M.

Se tomó el valor de potencial cada 5 segundos por 20 minutos en la solución con pH 7.0, luego se ajustó el pH de la solución a 6.0 adicionando HCl, y se volvió a tomar el valor del potencial cada 5 segundos por 20 minutos, de esta manera se procedió hasta bajar el pH de las soluciones a 1.0. El comportamiento de la membrana en cuanto al potencial eléctrico generado se representa en la figura 24.

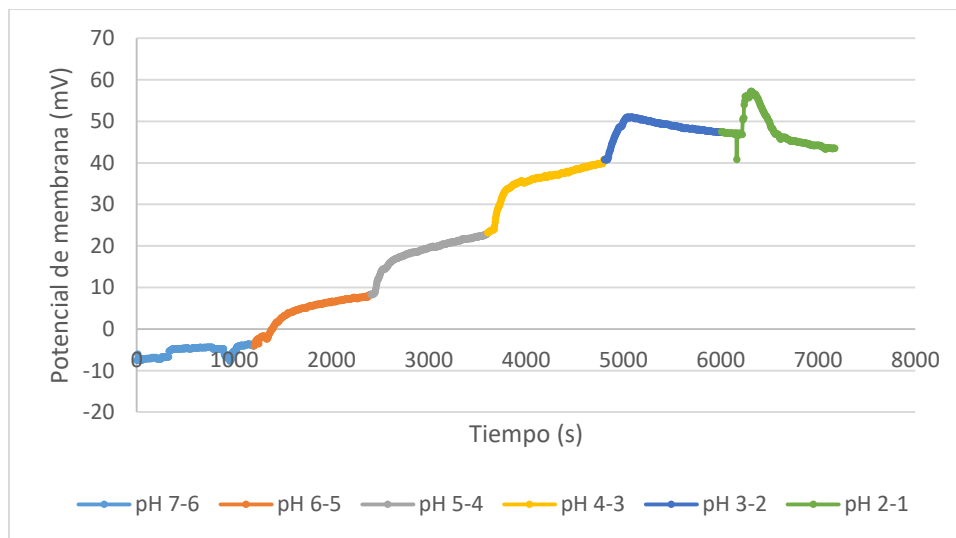


Figura 24. Potencial de membrana variando el pH una unidad cada 20 minutos. Membrana de composición 1: 20%polimero, 30%PVC, 47%NPOE, 3%TFB-Na.

Se observa una tendencia del aumento del potencial de membrana con la disminución del valor del pH; esto se debe a la diferencia de concentración de iones H^+ en la celda donora cada vez que se baja en una unidad el pH. También se evidencia el aumento drástico al inicio de cada valor de pH, que luego presenta un comportamiento de equilibrio, porque las concentraciones de H^+ en la solución donora y en la membrana se estabilizan; indicando ausencia de transporte de este tipo de iones en la membrana.

Es importante tener en cuenta el comportamiento que se muestra en la figura 24, ya que lo ideal sería trabajar en un rango de pH, donde el transporte de iones H^+ sea mínimo, ya que estos iones podrían ocupar sitios activos de la membrana. Según esta gráfica en rangos de pH entre 7 y 6 el cambio de potencial es casi nulo, pero se sabe que a valores de pH mayores de 5.0, los metales tienden a precipitar, por lo cual se decide trabajar a pH 4.0 y evaluar la tolerancia tanto del polímero sintetizado como de la membrana a valores de pH menor de 4.0.

El principal inconveniente de la síntesis de polímeros con este tipo de grupos con pares electrónicos libres en su estructura, es la posible susceptibilidad a hidrolizarse en medios ácidos, lo que conlleva a pérdida de sitios activos y a la degradación de las membranas. No obstante, se sabe que en la extracción de metales es necesario trabajar a valores de pH bajo.

Para evaluar la tolerancia de la membrana fabricada a la presencia de iones hidronio, se prepararon siete soluciones desde pH 7.0 a 1.0. En cada solución se adicionó un fragmento de membrana y se dejó en reposo por 48h, para luego caracterizar por espectroscopia IR, como se muestra en la figura 25.

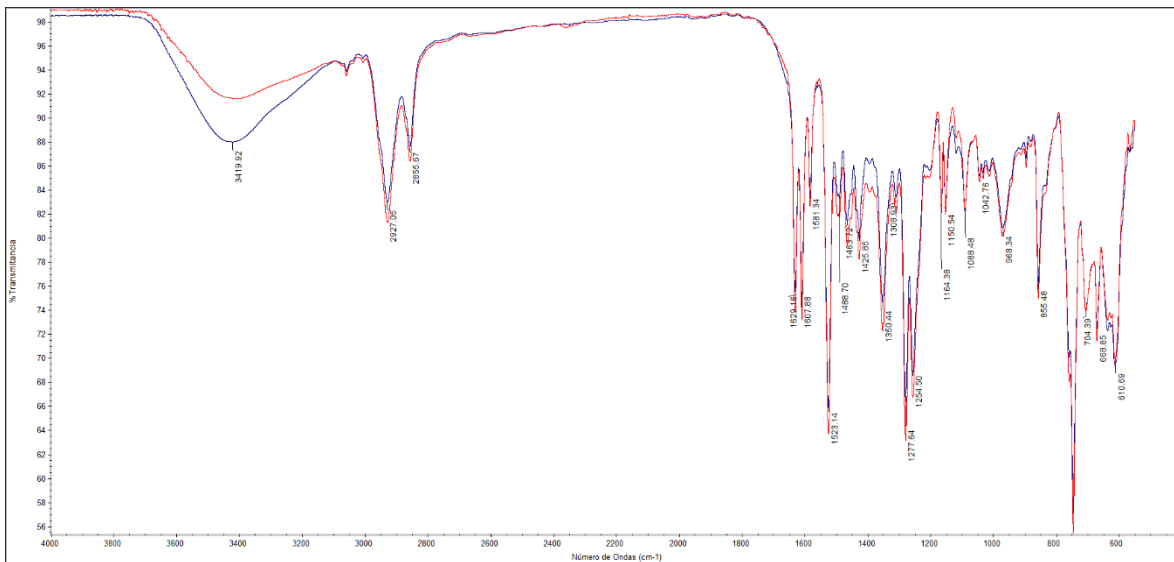


Figura 25. Espectro IR de la membrana en diferentes valores de pH. Espectro rojo pH 7.0, espectro azul pH 1.0.

En la figura 25 se muestran los espectros de la membrana sometida a las soluciones de pH 7.0 y pH 1.0, mostrando claramente que no hay cambio significativo en las bandas características de cada grupo presente, excepto la banda en 3419 cm^{-1} que se ve un poco más pronunciada, por posible hidratación.

El polímero también fue evaluado en las siete soluciones de pH de 7.0 a 1.0, con el fin de confirmar su resistencia a pH tan bajos como 1.0. En este caso se tomó 2mg del poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol y se adicionaron a cada solución de pH diferente y se dejó en reposo por 72h, para caracterizar por espectroscopia IR, este comportamiento se muestra en la figura 26.

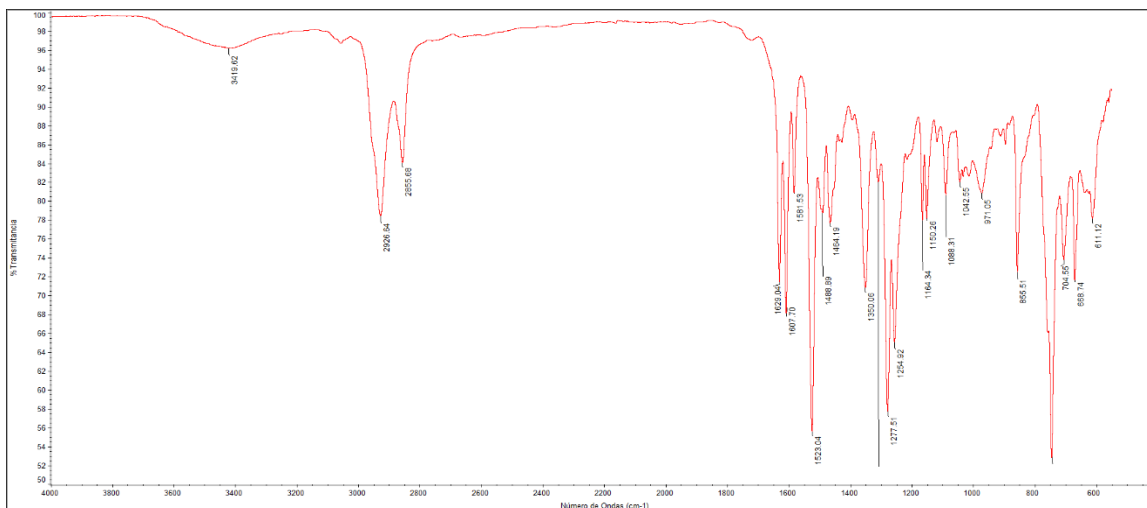


Figura 26. Espectro IR del del poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol en contacto con solución acuosa a pH 1.0

Al igual que en la membrana, el polímero no presenta cambios significativos en las bandas respecto al IR de caracterización del polímeropoli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol de la figura 13, por lo que se infiere que el polímero no se ve afectado en su estructura después de estar en contacto con soluciones de valores de pH fuertemente ácidos, solo se ve una disminución en la banda a 3419 cm^{-1} , posiblemente por la protonación de la amina, pero que al ser parte de la membrana este efecto disminuye, como se observa en la figura 25.

Por lo anterior, el hecho de que el polímero sea resistente a medios de pH fuertemente ácidos cuando hace parte de una membrana, da una característica muy especial a este tipo de materiales, ya que por lo general no es posible lograr estabilidad de estas moléculas, en medios con gran cantidad de iones H^+ , por los efectos de protonación e hidratación que conllevan a la degradación.

Esta estabilidad frente a valores de pH bajos se concede principalmente al grupo imino presente, ya que se sabe de su carácter básico que impide en gran medida la hidrólisis, además se cree que posiblemente, en este polímero se genera una especie de cavidad entre los grupos con pares electrónicos libres, como se muestra en el esquema 8, que genera la atracción hacia los iones de Au^{3+} , pero que por impedimento estérico se impiden otro tipo de reacciones de degradación del polímero.

Cabe recordar que este polímero, fue obtenido por la funcionalización del ácido-3-hidroxi-4-pentenóico con 2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol, y que esta funcionalización es la que genera las características únicas en el comportamiento del polímero. Es posible hacer la comparación de este polímero con el poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida), otro polímero sintetizado en nuestro grupo de investigación GIPEL, el cual se obtuvo con la

funcionalización del ácido-3-hidroxi-4-pentenóico con 1,2 ciclohexanodiamina (la estructura planteada para este polímero se encuentra en el anexo 7), este polímero no tiene el grupo funcional imino en su estructura y al estudiar su estabilidad frente a valores de pH ácido, este se empieza a degradar en valores cercanos a 3 por la posible hidrólisis del grupo amida presente en su estructura.

Así, se ha logrado la síntesis de un polímero que al ser parte de una membrana genera sitios de interacción con los iones de Au^{3+} , permitiendo su transporte a través de ella para obtener buenos porcentajes de extracción. Además presenta gran resistencia frente a medios de reacción fuertemente ácidos. Con estas características establecidas se hace posible el estudio de dichas membranas en varios ciclos de extracción.

6.3.4 Estabilidad de la membrana polimérica frente a varios ciclos de extracción.

Es importante establecer si las membranas fabricadas son resistentes a varios ciclos de extracción de oro, ya que de acuerdo a la literatura[44] esta es una de las principales ventajas de este tipo de materiales. Para esto se usó la membrana que generó mayor porcentaje de extracción de oro de composición: 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na, con espesor de 50 μm , que se instaló en medio de la fase donora y la receptora. En la fase donora se usó una solución de Au^{3+} 1×10^{-4} M en KNO_3 0.1M y la fase receptora una solución de KNO_3 0.1 M, ambas a pH 4.0. El experimento se llevó a cabo por 108 h y se monitoreó la concentración de oro, tanto en cada fase al inicio y al final, como en la solución de lixiviación por espectrofotometría de absorción atómica.

Después de las 108h la membrana se retiró del sistema de las celdas, para lixiviar la cantidad de oro que se retuvo, de tal manera que se limpia y en la mayor parte posible los sitios activos de la membrana quedan libres para un nuevo ciclo de extracción. Para la lixiviación se usó 10mL de una solución de tiourea 0.2 M con disulfuro de formamida 0.02M a pH 1.8, la membrana se sumergió en esta solución y se dejó en agitación por una hora, luego se retiró de la solución de lixiviación y se dejó secar para llevar a cabo un nuevo ciclo de extracción. Bajo estas condiciones se llevaron a cabo tres ciclos de extracción con la misma membrana, los datos se reportan en la figura 27.

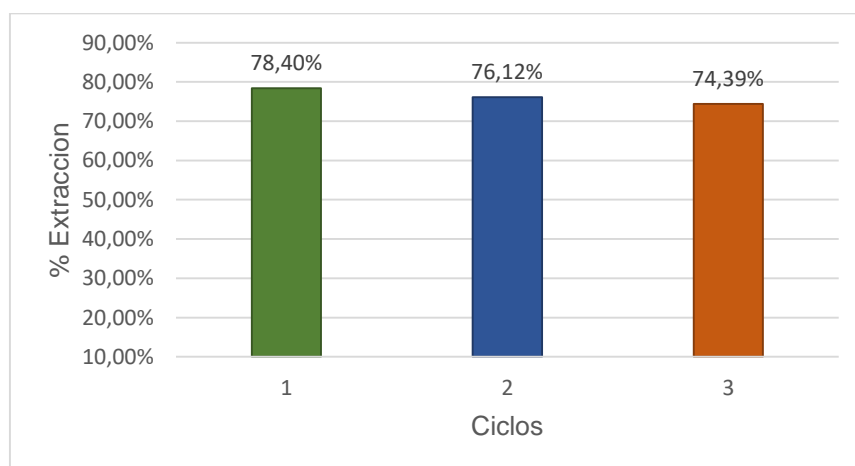


Figura 27. Porcentajes de extracción de oro en tres ciclos de 108 h cada uno, realizados con la misma membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na.

Con los resultados obtenidos se puede evidenciar que la membrana puede soportar cerca de 324h (3 ciclos de 108h) de uso en los procesos de extracción sin cambio significativo en el porcentaje de extracción de oro. No obstante, la membrana empleada en este experimento pudiera ser empleada por un número mayor de ciclos. Lo cual convierte a esta membrana en una alternativa competente frente a procesos de amalgamación y cianuración para la extracción de oro. Generando un proceso más limpio y seguro para el medio ambiente.

6.4 EVALUACIÓN DEL GRADO DE SELECTIVIDAD DE LA MEMBRANA

Se ha visto como la membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na con espesor de 50 μm , genera buenos rendimientos de extracción de oro; además presenta resistencia, de tal manera que se puede someterla a medios de reacción con valores de pH ácidos y es posible usarla por varios ciclos de extracción. Sin embargo, es necesario evaluar su grado de selectividad, ya que esta membrana, al presentar características tan prometedoras en cuanto a porcentajes de extracción y resistencia, podría ser una herramienta útil para escalar el método de extracción y ser usado a nivel industrial. Se sabe que diferentes metales pueden estar presentes en el mineral empleado como fuente de oro, de ahí que procesos como la cianuración lleva a cabo varios pasos de pretratamiento del mineral para eliminar todas las posibles interferencias que pueda causar la presencia de otros metales.

Para evaluar el efecto que puede causar la presencia de otros metales frente al porcentaje de extracción de oro, primero se preparó una solución con los metales a evaluar sin el oro, para ver su efecto sobre la membrana. Se preparó una solución con los iones Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} y Al^{3+} , todos en concentración de 1×10^{-4} M en KNO_3 0.1M, como fase donora y la fase receptora KNO_3 0.1 M. Se utilizó el mismo sistema de las dos celdas con la membrana como barrera, el sistema se dejó en agitación por 72h y se monitoreo la concentración de los iones al inicio y al final en la fase donora y en la fase receptora por absorción atómica (las tablas de datos y las curvas de calibración para cada metal se presentan en el anexo 8). Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Porcentajes de extracción de iones metálicos empleando la membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na. Tiempo de contacto 72 h

Metal	% del metal en la fase donora después de 72h	% del metal adsorbido
Cu	69,53	29,09
Pb	99,58	0,42
Ca	99,35	0,65
Zn	99,71	0,29
Fe	86,71	13,29
Ni	99,48	0,52
Al	97,94	2,06

Se reportan los datos en función de la disminución del porcentaje de cada metal en la fase donora después de las 72h, ya que no se encontró presencia de ninguno de los metales en la fase receptora, a excepción del cobre, con 1,38% en la fase receptora. Es decir que solo el cobre presentó transporte a través de la membrana y de hecho también fue el que mayor

afinidad mostro con la membrana, al quedar 29,09% retenido. Este hecho se debe posiblemente a la capacidad oxidante que este presenta o porque al estar en el mismo grupo de la tabla periódica del oro, tiene propiedades semejantes como la configuración $(n-1)d^{10} ns^1$, que permite extraer un electrón más fácilmente. Además del cobre, el hierro también presenta cierta afinidad con la membrana al presentar un 13,29% de adsorción pero sin transporte hacia la fase receptora.

De esta manera se podría pensar que los metales que pueden actuar como posibles interferentes frente a la extracción de oro, son el cobre y el hierro, porque a pesar de que el transporte de estos metales es bajo para el cobre y nulo para el hierro, si se presenta adsorción lo que implica que sitios activos de la membrana se ocupen y disminuya el porcentaje de extracción de oro. Para confirmar lo anterior, se realizó un nuevo experimento en donde en la solución de metales se incluyó el oro y bajo las mismas condiciones de concentración de los metales y tiempo del experimento anterior se monitoreo el porcentaje de extracción de oro por absorción atómica.

Como era de esperar el porcentaje de extracción de oro disminuyo de un 78,40% que se había logrado en una solución solo con oro a un 62,5% en presencia de los metales evaluados, con lo que se confirma que efectivamente tanto el cobre como el hierro pueden generar cierto grado de interferencia en este sistema de extracción.

Entre de los metales estudiados, solo el cobre presentó transporte hacia la fase receptora y fue el que mayor porcentaje se adsorbió, por lo tanto se evaluó su extracción con la misma membrana. Para esto se preparó una solución de $Cu\ 1 \times 10^{-4}\ M$ en $KNO_3\ 0.1M$, como fase donora y en la fase receptora $KNO_3\ 0.1M$, de igual forma se mantuvo el experimento por 72h y se evaluó la concentración al inicio y al final de ambas fases por absorción atómica. El porcentaje del metal en la fase donora después de las 72 h de experimento fue de 62.35% y en la fase receptora del 0.31%, presentando un 37.42 % del metal adsorbido sobre la membrana.

El porcentaje de transporte de Cu^{2+} hacia la fase receptora disminuye, mientras que el porcentaje adsorbido sobre la membrana aumenta respecto a los datos presentados en la tabla 5. Lo anterior, posiblemente porque en presencia de otros iones se hace variar el gradiente de potencial eléctrico, lo que genera efectos sobre la movilidad de estos iones para atravesar la membrana. Lo que sí es claro es que el cobre presenta cierta afinidad por los sitios activos de la membrana y que esto se traduce en disminución del porcentaje de extracción de oro.

No obstante, esta interferencia causada por el cobre no representa un inconveniente mayor, ya que de acuerdo a lo reportado por Miller [55], el prelavado con ácido es un método eficiente para eliminar dichas interferencia, porque la mayoría de metales presenta sensibilidad frente a algunos ácidos.

De tal manera que el polímero poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol al hacer parte de una membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na con espesor de 50 μm fabricada en esta investigación, presenta alta selectividad por los iones de oro, además de soportar varios ciclos de extracción y medios de reacción fuertemente ácidos.

7. CONCLUSIONES

- Se logró diseñar una ruta de síntesis orgánica que incluye metodologías para formar reactivos de Grignard, formación de un grupo hidroxilo en posición alílica, siguiendo mecanismos de bromación y sustitución nucleofílica, manteniendo siempre la presencia del doble enlace terminal, para luego polimerizar vía radicalaria el ácido-3-hidroxi-4-pentenoico y funcionalizar con una imina, producto obtenido de la reacción entre el salicilaldehído y la 1,2-ciclohexanodiamina para finalmente obtener el poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol, que al ser parte de una membrana proporciona características únicas para la interacción con los iones de oro.
- La relación óptima entre los componentes de la membrana para extracción de oro es fundamental, al igual que el espesor adecuado para lograr una membrana resistente de fácil manipulación. Así el polímero poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol proporciona los sitios activos gracias a los pares electrónicos libres de sus grupos funcionales, que junto al PVC dan resistencia a la membrana. El TFB-Na genera el movimiento de los iones a través de la membrana ocasionando una especie de transporte facilitado, y el NPOE ayuda a disminuir la rigidez de la membrana, de tal manera que hay mayor fluidez para el movimiento de los iones hacia la fase receptora.
- Se logra fabricar una membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na con espesor de 50 μm , que logra un porcentaje máximo de extracción de oro de 78,6 evidenciando que hay transporte de los iones a través de la membrana.
- Al parecer en el poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol al ser parte de una membrana, se genera un efecto sinérgico entre los grupos con pares electrónicos libres y el grupo imino, que refuerza su resistencia a medios de trabajo con valores de pH fuertemente ácidos, lo que demuestra una ventaja especial frente a otros polímeros sintetizados.
- El porcentaje de extracción de oro en medios con presencia de otros metales se puede ver disminuido alrededor de un 15% especialmente por el efecto que presenta el cobre sobre la membrana, que posiblemente puede ser por la capacidad oxidante que este presenta o porque al estar en el mismo grupo de la tabla periódica del oro, tiene propiedades semejantes como la configuración $(n-1)d^{10} ns^1$, que permite extraer un electrón más fácilmente.
- Sintetizar polímeros con grupos funcionales quelantes bajo la ruta de síntesis diseñada, para luego fabricar membranas y extraer iones metálicos, especialmente oro fue posible, y no solo logrando buenos porcentajes de extracción, sino comprobando la viabilidad de usar dichas membranas por varios ciclos, de tal manera que es posible hablar de la síntesis de un nuevo material para la extracción de oro competente frente a técnicas que usan sustancias altamente tóxicas como el mercurio y el cianuro.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Blesa, M. (2012). Accidentes ambientales en Minería, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.
- [2] Ramírez Carrero, R. H. (2017). PLAN NACIONAL DE DESARROLLO MINERO CON HORIZONTE A 2025 Minería responsable con el territorio. Ministerio de Minas y Energía Unidad de Planeación Minero Energética. Bogotá D.C., Colombia.
- [3] Arriaga, F. A. (2014). Mercurio en la minería del oro: impacto en las fuentes hídricas destinadas para consumo humano. *Rev. salud pública*. 16 (6), 947-957.
- [4] Verbel, O., Restrepo, B. El lado gris de la minería del oro: la contaminación con mercurio en el norte de Colombia. *Editorial unioversitaria* 958-33-3885-0.
- [5] Appel, P., Na-Oy, L. (2012). The Borax Method of Gold Extraction for Small-Scale Miners. *Blacksmith Institute Journal of Health & Pollution*. 2(3), 5-10.
- [6] Naranjo, D.M., (2012). Flotación directa de oro nativo grueso, como sustituto de la amalgamación tradicional. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.
- [7] Gualdrón, Y., (2015). Extraer oro sin mercurio o cianuro dejó de ser una fantasía en el país. El Instituto Cimex está usando alcoholes para explotar oro sin contaminar el agua. *El Tiempo*. Recuperado de [https:// www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-15730275](https://www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-15730275)
- [8] Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources-A review. *Hydrometallurgy*, 115-116, 30-51.
- [9] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochman, M. (1999). *Advanced Inorganic Chemistry, A comprehensive Text*, 6th Ed., Wiley & Sons.
- [10] Billmeyer, F.W. (2004). *Ciencia de los polímeros*. España.
- [11] Raimond, B. S., Carraher, C.E. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. Barcelona .
- [12] Woodward, A.E. (1995). *Understanding Polymer Morphology*. Munich.
- [13] Mulder, M. (1991). *Basic Principles of Membranes Technology*, Kluwer A.P.,
- [14] Scott, K., (1995). *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier.
- [15] Baker, R., W., (2004). *Membrane Technology and Applications*, Wiley.
- [16] Conesa, A., (2005). Preparació de membranes polimeriques per a separacions quirals. Caracterització mitjançant tècniques microscòpiques i espectroscòpia d'infraroig proper (NIR). Universitat Autònoma de Barcelona.
- [17] Hosseini, S. S., Bringas, E., Nicolas, R., Ortiz, I., Ghahramani, M., Shahmirzadi, M., (2016). Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: A review, *J. Water Process Eng.* 9, 78–110.
- [18] Almeida, M.I., Cattrall, R.W, Kolev, S.D., (2012). Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr Sc.* 9–23.
- [19] Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W, Kolev, S.D. (2006). Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr Sc.* 281, 7–41.
- [20] Bonggotgetsakul, N., Ashokkumar, M., Cattrall, R., Kolev, S. (2010). The use of sonication to increase extraction rate in polymer inclusion membranes. An application to the extraction of gold(III), *J. Membr Sc.* 365 242–247.
- [21] Bonggotgetsakul, N., Cattrall, R., Kolev, S. (2016). Recovery of gold from aqua regia digested electronic scrap using a poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVDF-HFP) based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos IL 104. *J. Membr Sc.* 514, 274–281.
- [22] Petcu, C., Purcar, V., Radu, A., Raluca, L., Alexandrescu, E., Sarbu, A., Ion-Ebrasu, D., Raluca, A., Modrojan, C., Ciobotaru, A. (2015). Removal of zinc ions from model

wastewater system using bicopolymer membranes with fumed silica. *J. Water Process Engin.* 8, 1-10.

[23] Zawierucha, I., Kozłowski, C., Grzegorz, M. (2013). Removal of toxic metal ions from landfill leachate by complementary sorption and transport across polymer inclusion membranes. *Waste Management*, 33, 2129–2136.

[24] Akieh-Pirkanniemi, M., Grzegorz, L., Arroyo, J., Bobacka, J., Ivaska, A. (2016). Tuned ionophore-based bi-membranes for selective transport of target ions. *J. Membr. Sci.* 511, 76–83.

[25] Peterson, J., Nghiem, L.D., (2010). Selective extraction of cadmium by polymer inclusion membranes containing PVC and Aliquat 336: role base polymer and extractant, *International J. of Environ Technol and Manag.* 12, 359–368.

[26] Ouerghui, A., Elamari, H., Dardouri, M., Ncib, S., Meganem, F., Girard, C. (2016). Chemical modifications of poly(vinyl chloride) to poly(vinyl azide) and “clicked” triazole bearing groups for application in metal cation extraction. *Reactive and Functional Polymers.* 100, 191–197.

[27] Ran, J., Wang, N., You, X., Wu, C., Li, Q., Gong, M., Xu, T. (2012). Guanidylated hollow fiber membranes based on brominated poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (BPPO) for gold sorption from acid solutions. *J. Hazard. Mat.* 241–242, 63–72.

[28] Xu T., (2005). Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *J. Memb. Sci.* 263, 1-29

[29] Gherasim, C.V., Bourceanu, G., (2013). Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using a polyvinyl-chloride inclusion membrane: experimental study and modeling. *Chemical Engineering Journal.* 220, 24–34.

[30] Pont N., Salvado, V., Fontas, C., (2008). Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* 318, 340–345.

[31] Kozłowska, J., Kozłowski, C.A., Koziol J.J., (2007). Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers, *Sep. Purif. Technol.* 57, 430–434.

[32] Umezawa, Y., Buhlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., Amemiya, S. (2000). Potentiometric Selectivity Coefficients of ion selective electrodes. Part 1. Inorganic cations. *Pure Appl. Chem.* 72, 1851 – 2082.

[33] Umezawa, Y., Umezawa, K., Buhlmann, P., Aoki, H., Nakanishi, J., Sato, M., Xiao P., Nishimura, Y. (2002). Potentiometric Selectivity Coefficients of ion selective electrodes. Part 2. Inorganic anions. *Pure Appl. Chem.* 74, 923 – 994.

[34] Li, H., Wang, X., Cao, L., Zhang, X., Yang, C. (2015). Gold-recovery PVDF membrane functionalized with thiosemicarbazide. *Chem. Engin. J.* 280, 399–408.

[35] Vallejos, S., Munoz, A., García, F., Colleoni, R., Biesuz, R., Alberti, G., García, J. (2016). Colorimetric detection, quantification and extraction of Fe(III) in water by acrylic polymers with pendant Kojic acid motifs. *Sensors and Actuators B.* 233, 120–126.

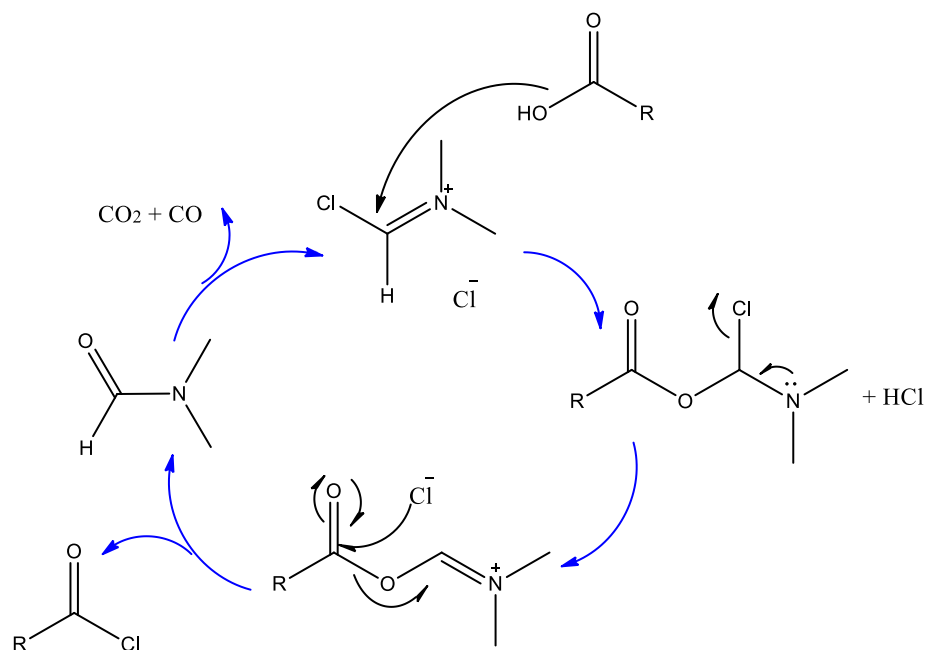
[36] Hwaiti, M., Ibrahim, K., Harrara, M. (2015). Removal of heavy metals from waste phosphogypsum materials using polyethylene glycol and polyvinyl alcohol polymers. *Arabian Journal of Chemistry.* xxx, xxx–xxx.

[37] Cegłowski, M., Schroeder, G. (2015). Removal of heavy metal ions with the use of chelating polymers obtained by grafting pyridine–pyrazole ligands onto polymethylhydrosiloxane. *Chem. Engin. J.* 259, 885–893.

[38] Md. Ikram ul Hoque, Didarul A., Holze, R., Al-Nakib Chowdhury, Md, Azam, S. (2015). Modification of Amberlite XAD-4 resin with 1,8-diaminonaphthalene for solid phase extraction of copper, cadmium and lead, and its application to determination of these metals in dairy cow's milk. *J. Environ. Chem. Engin.* 3, 831–842.

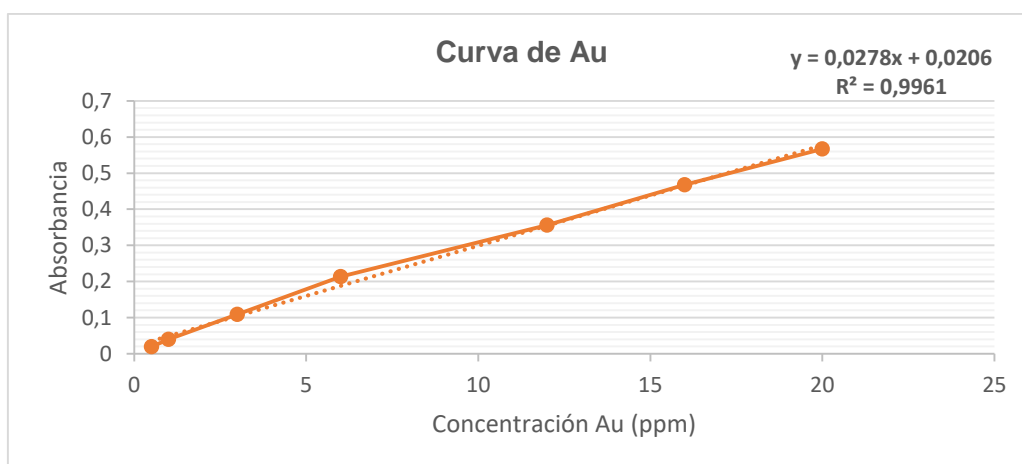
- [39] M. Monier , M.A. Akl, Wael M. Ali. (2014). Modification and characterization of cellulose cotton fibers for fast extraction of some precious metal ions. *International Journal of Biological Macromolecules*. 66, 125–134.
- [40] M. Monier, D.A. Abdel-Latif. (2017). Fabrication of Au(III) ion-imprinted polymer based on thiol-modified chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*. 105, 777–787.
- [41] Dingshuai Xuea, Ting Lib, Yanhong Liua , Yueheng Yanga , Yuxing Zhanga , Jun Cuic, DongBen Guoc. (2019). Selective adsorption and recovery of precious metal ions from water and metallurgical slag by polymer brush graphene–polyurethane composite. *Reactive and Functional Polymers*. 136. 138–152.
- [42] Jianfeng Songa , Tao Huang a , Hongbin Qiua , Xuhong Niua , Xue-Mei Lia , Yingming Xiec , Tao Hea. (2018). A critical review on membrane extraction with improved stability: Potential application for recycling metals from city mine. *Desalination*. 440, 18-38.
- [43] Xiangjun Yang, Qin Zhang, Ziyue Wang , Shengjian Li , Qiyang Xie , Zhangjie Huang , Shixiong Wang. (2017). Synergistic extraction of gold(I) from aurocyanide solution with the mixture of primary amine N1923 and bis(2-ethylhexyl) sulfoxide in supported liquid membrane. *Journal of Membrane Science*. 540, 174–182.
- [44] Chao Xiong , Shixing Wang a, Libo Zhang , Ying Li , Yang Zhou, Jinhui Peng.(2018). Selective recovery of silver from aqueous solutions by poly (glycidyl methacrylate) microsphere modified with trithiocyanuric acid. *Journal of Molecular Liquids*. 254, 340–348.
- [45] Wade, L.G. (2004). *Química orgánica*. Madrid, España: Perason Educacion, S.A.
- [46] Djerassi, C. (1948). Brominations with N-Bromosuccinimide and Related Compounds. The Wohl-Ziegler Reaction. *Chemical Reviews*, 43(2), 271–317.
- [47] Duan, J., Mi, R., Sun, J. & Zhou, M. (2016). *ORGANIC CHEMISTRY. Organic Chemistry Frontiers*. Elsevier
- [48] López, F., Mendizábal, E. (2015). *Introducción a la ciencia de los polímeros*. Guadalajara, Mexico. D.R. ©2015, Universidad de Guadalajara.
- [49] Fieser, L.F., Fieser, M., Crespo, R. (1985). *Química orgánica fundamental*. Revertè 181
- [50] Cowie, J. M. G., Arrighi, Valeria. (2008). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Scotland: CRC Press.
- [51] Montalbetti, C. A., & Falque, V. (2005). Amide bond formation and peptide coupling. *Tetrahedron*.
- [52] Zhang, L., Wang, X. J., Wang, J., Grinberg, N., Krishnamurthy, D., & Senanayake, C. H. (2009). An improved method of amide synthesis using acyl chlorides. *Tetrahedron Letters*, 50(24), 2964–2966.
- [53] J. Benavente, M., M. Muñoz, M. (1998) Characterization of novel activated composite membranes by impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* 451, 173-180.
- [54] J. Li, J. D., Miller. (1999). Reaction kinetic for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidina disulfide as oxidant. SME Annual Meeting. Preprint 99-62. Denver, Colorado.

ANEXO 1. Ciclo catalítico del DMF en la formación de cloruros de ácido.



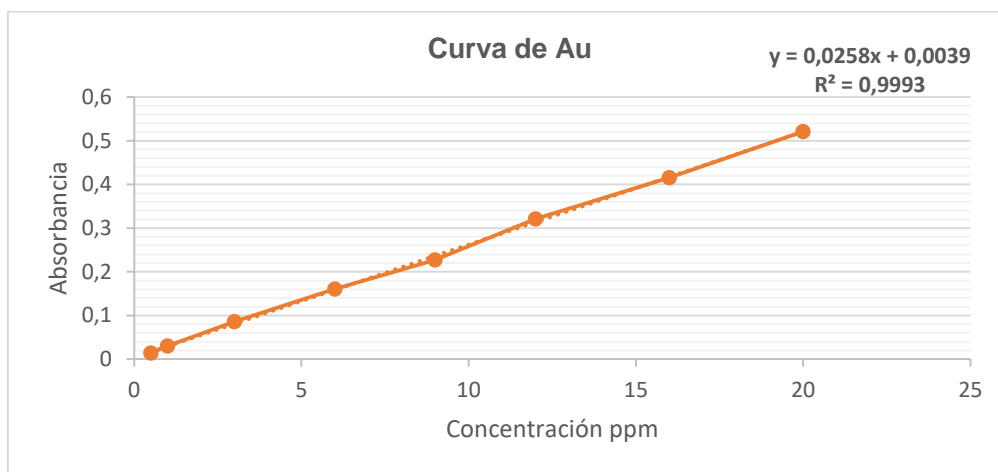
ANEXO 2. Curva de calibración de Au y tabla de datos para las figuras 20 y 21

- A. Experimento por 72 h con membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na con espesor de 0.05mm



Tiempo (h)	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor
0	0	0	0	0,568	98,45	100
8	0,002	-----	-----	0,494	85,15	86,5
16	0,012	-----	-----	0,476	81,9	83,2
24	0,031	1,85	1,9	0,449	77,05	78,3
32	0,052	5,65	5,7	0,426	72,9	74,0
40	0,066	8,15	8,3	0,389	66,25	67,3
48	0,09	12,45	12,6	0,37	62,85	63,8
56	0,106	15,35	15,6	0,336	56,7	57,6
64	0,116	17,15	17,4	0,318	53,45	54,3
72	0,295	49,35	50,1	0,239	39,3	39,9

B. Experimento por 108 h con membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na con espesor de 50 µm



Tiempo (h)	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor	% absorbido
0	0	0	0	0,492	94,6	100,00	0,00
12	0,003	----	-----	0,462	88,75	93,82	6,18
24	0,018	2,76	2,92	0,397	76,20	80,55	16,53
36	0,045	8,09	8,55	0,365	70,05	74,05	17,39
48	0,083	15,48	16,37	0,335	64,15	67,81	15,81
60	0,182	34,65	36,63	0,275	52,05	55,02	8,34
72	0,245	46,72	49,39	0,214	40,70	43,02	7,58
108	0,243	46,33	48,97	0,108	20,15	21,30	29,71

ANEXO 3. Curva de calibración de Au y tabla de datos para experimento por 72 h con membrana de composición 2: 20% polímero, 47% PVC y 33% NPOE, con la cual se estudió el efecto que tiene el TFB-Na.

La curva de cuantificación de oro fue la reportada en el anexo 2B.

Tiempo	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor
0	0	0	0	0,5009	96,3	100
12	0	0	0	0,463	88,95	92,36
24	0	0	0	0,459	88,20	91,58
36	0	0	0	0,448	86,05	89,35
48	0	0	0	0,436	83,75	86,96
60	0	0	0	0,432	82,95	86,13
72	0	0	0	0,426	81,80	84,94

ANEXO 4. Curva de calibración de Au y tabla de datos para experimento por 72 h con membrana de composición 4, 5 y 6, para evaluar el efecto de aumentar el % de polímero y eliminar el NPOE.

La curva de cuantificación de oro fue la reportada en el anexo 2B.

Membrana	Tiempo (h)	Abs. Aceptor	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor	% Adsorbido
4	0	0	0	0,421	16,17	100	51,08
	72	0,001	0	0,208	7,91	48,92	
5	0	0	0	0,421	16,71	100	59,25
	72	0,004	0,0006	0,174	6,59	40,75	
6	0	0	0	0,421	16,17	100	11,32
	72	0,001	0	0,374	14,34	88,68	

Membrana de composición 4: 30% polímero, 40% PVC, 30% NPOE

Membrana de composición 5: 40% polímero, 30% PVC, 30% NPOE

Membrana de composición 6: 40% polímero, 60% PVC, 0% NPOE

ANEXO 5. Curva de calibración de Au y tabla de datos para experimento por 72 h con membrana de composición 7, 8 y 9, para evaluar el efecto de aumentar el % de polímero.

La curva de cuantificación de oro fue la reportada en el anexo 2B.

Membrana	Tiempo(h)	Abs. Aceptor	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor	% Adsorbido
7	0	0	0	0,428	16,44	100	16,99
	72	0	0	0,356	13,64	83,01	
8	0	0	0	0,428	16,44	100	29,72
	72	0	0	0,302	11,55	70,28	
9	0	0	0	0,428	16,44	100	26,42
	72	0	0	0,316	12,09	73,58	

Membrana de composición 7: 47.6% polímero, 23.8% PVC, 23.8% NPOE, 4.8% TFB-Na

Membrana de composición 8: 48.5% polímero, 24.3% PVC, 24.3% NPOE, 2.9% TFB-Na

Membrana de composición 9: 50% polímero, 25% PVC, 25% NPOE, 0 TFB-Na

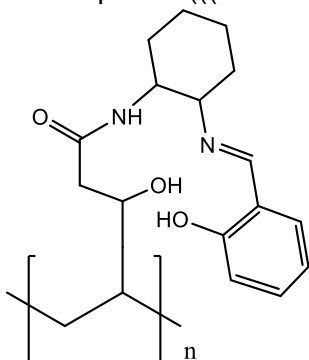
ANEXO 6. Tabla de datos para experimento por 72 h con membrana de composición 20% polímero, 30% PVC, 47% NPOE y 3% TFB-Na, para evaluar el efecto de espesor de la membrana.

La curva de cuantificación de oro fue la reportada en el anexo 2B.

Espesor de Membrana (mm)	Tiempo (h)	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor	% Lixiviación
0.05	0	0	0	0	0,462	17.75	100	29.9
	72	0.220	8.37	47.3	0.108	4.03	22.7	
0.10	0	0	0	0	0,462	17.75	100	35.8
	72	0.139	5.24	29.5	0.158	5.97	33.6	
0.20	0	0	0	0	0,462	17.75	100	48.30
	72	0	0	0	0,241	9.18	51.7	

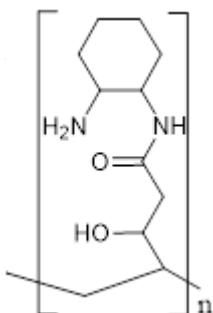
ANEXO 7. Estructuras planteadas para:

A. poli -2-(((2-aminociclohexil)imino)metil)fenol



Polímero sintetizado en esta investigación que al ser parte de una membrana presenta gran resistencia a medios de pH fuertemente ácidos

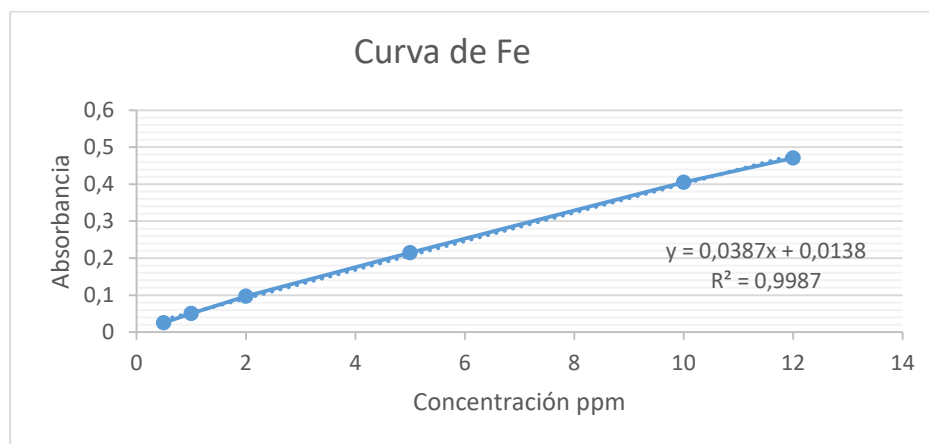
B. poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida)



Polímero sintetizado en otra investigación de nuestro grupo, que solo resiste a soluciones con valores de pH mayores de 3.

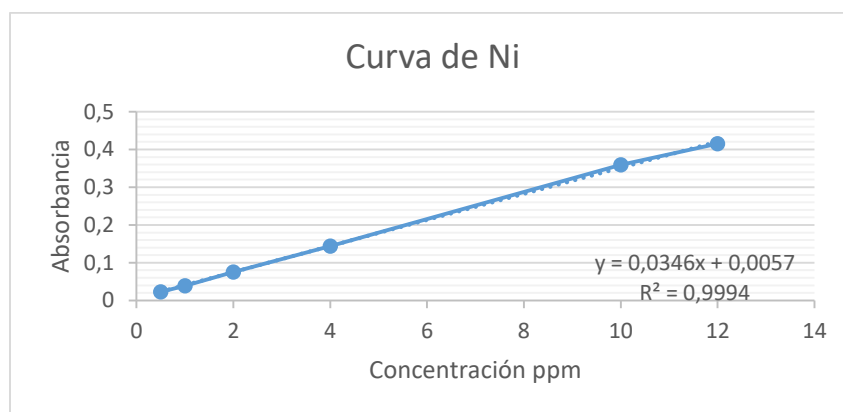
ANEXO 8. Curvas de calibración para los metales evaluados como interferentes

A. Curva y tabla de datos de Fe



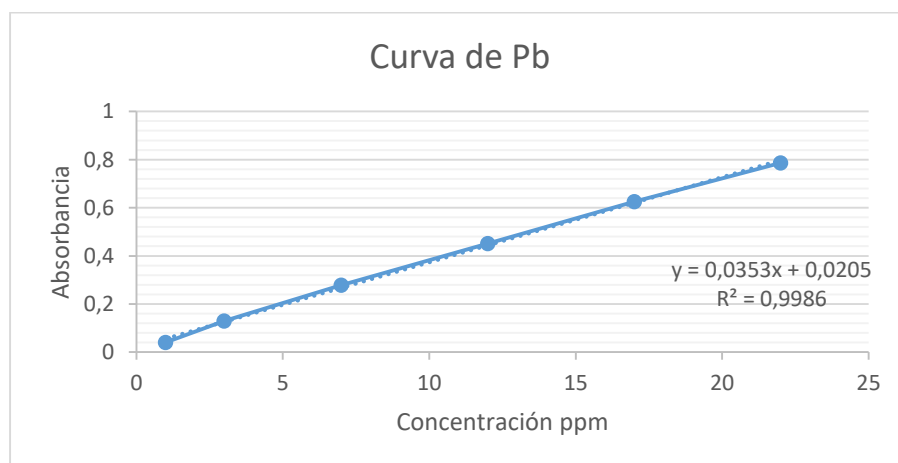
Tiempo(h)	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor
0	0	0	0	0,174	4,14	100
72	0	0	0	0,153	3,59	86,71

B. Curva y tabla de datos de Ni



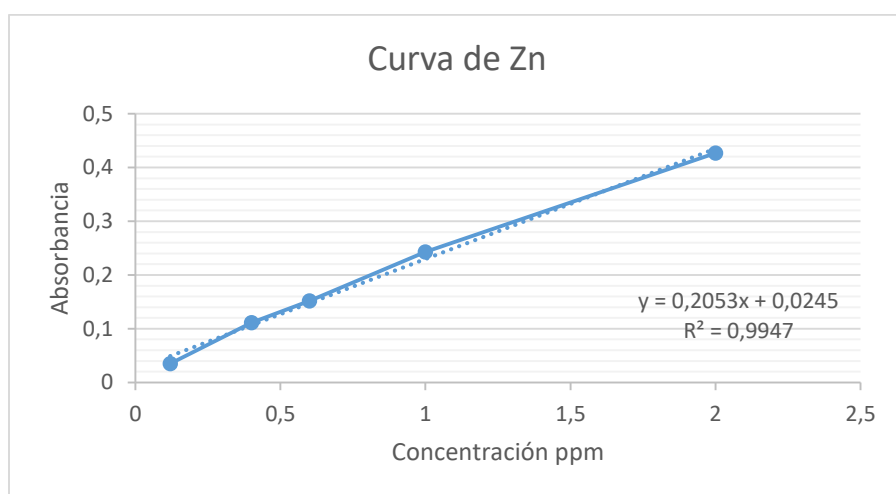
Tiempo(h)	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor
0	0	0	0	0,207	5,82	100
72	0	0	0	0,206	5,79	99,48

C. Curva y tabla de datos de Pb



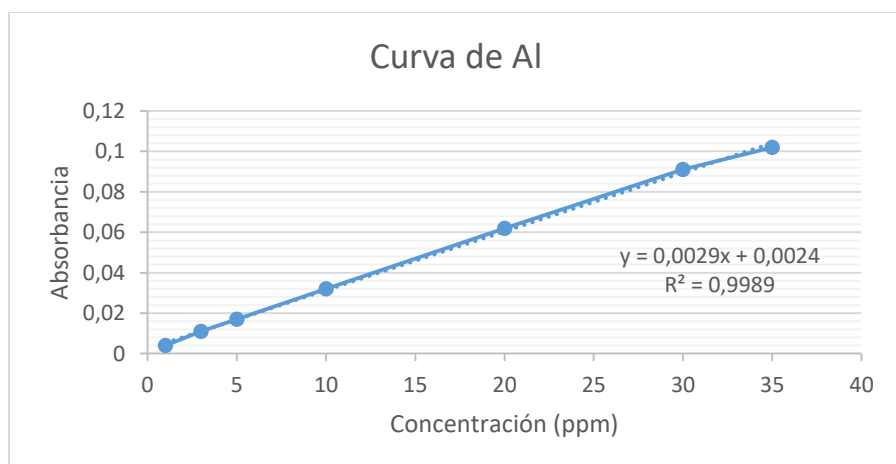
Tiempo(h)	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor
0	0	0	0	0,693	19,05	100
72	0,002	0	0	0,690	18,97	99,58

D. Curva y tabla de datos de Zn



Tiempo(h)	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor
0	0	0	0	0,739	3,48	100
72	0,017	-0,03	0	0,737	3,47	99,71

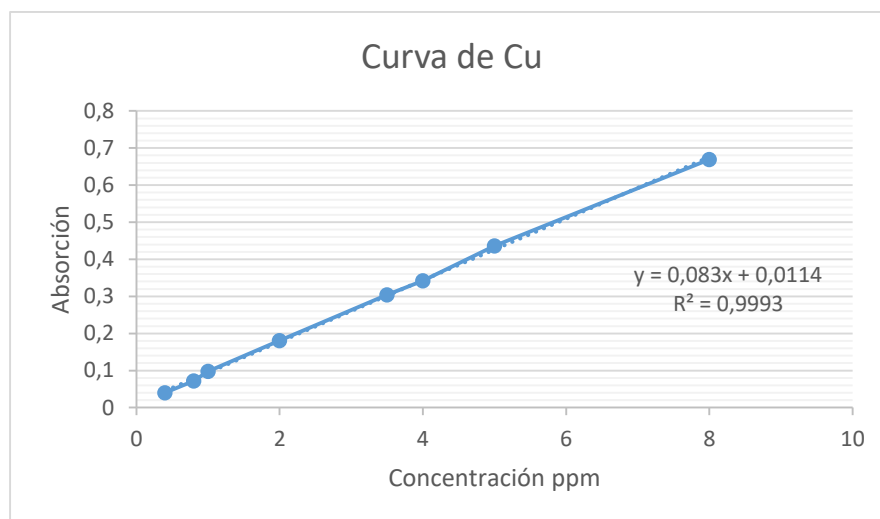
E. Curva y tabla de datos de Al



Tiempo(h)	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor
0	0	0	0	0,101	34,0	100
72	0	0	0	0,099	33,3	97,94

Para este metal fue necesario aumentar la concentración en la solución, debido a los límites de cuantificación de la curva, por lo que se preparó una solución $1,3 \times 10^{-3}$ M.

F. Curva y tabla de datos de Cu



Tiempo(h)	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor
0	0	0	0	0,494	5,81	100
72	0,018	0,08	1,38	0,347	4,04	69,53

Tiempo(h)	Abs. Aceptor	Concentración (ppm)	% Aceptor	Abs. Donor	Concentración (ppm)	% Donor
0	0	0	0	0,519	6,11	100
72	0,013	0,019	0,31	0,328	3,81	62,35