

**POLIMERIZACIÓN DE AGENTES QUELATANTES Y SU USO EN
EXTRACCIÓN DE METALES A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS**

DENIS GABRIEL CÓRDOBA JIMÉNEZ



UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXÁCTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POPAYÁN – CAUCA

2019

**POLIMERIZACIÓN DE AGENTES QUELATANTES Y SU USO EN
EXTRACCIÓN DE METALES A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS.**

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de químico

DENIS GABRIEL CÓRDOBA JIMÉNEZ

Director:

Dr. GERMÁN CUERDO OCHOA

Grupo de Investigación en Procesos Electroquímicos (GIPEL)

Asesor:

Dr. JAIME MARTÍN FRANCO

Grupo de Investigación en Química de Productos Naturales (QPN)

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXÁCTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POPAYÁN – CAUCA

2019

Nota de Aceptación

Director _____

Dr. German Cuervo Ochoa

Jurado _____

Dr. Juan Carlos Argoti

Jurado _____

Mag. Clara Inés Hurtado

Popayán, Fecha sustentación: 30 de abril de 2019.

*Agradezco a mis padres María Omaira
y Carlos Oviedo por ser los promotores de mis proyectos
de vida, por acompañarme y estar dispuestos a sacrificar tantas cosas por mí.*

A mis Hermanos por su apoyo incondicional.

*Un agradecimiento especial a Yazmín Cuasquer Hurtado
por estar a mi lado en las etapas difíciles y darme amparo incondicional*

*A mis amigos que me acompañaron en esta
etapa de estudio especialmente, a John Harold Bermúdez.*

Y a mis profesores por todas sus enseñanzas.

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	5
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE ACRÓNIMOS	8
LISTA DE ECUACIONES	10
RESUMEN	11
1. INTRODUCCIÓN	12
2. MARCO TEÓRICO	13
2.1. Síntesis de polímeros con grupos que actúan como agentes quelantes	13
2.1.1. Síntesis malónica para la obtención de ácidos carboxílicos.....	13
2.1.2. Síntesis de un ácido carboxílico a partir de un reactivo de Grignard	14
2.1.3. Bromación con N-bromosuccinimida y sustitución nucleofílica para la formación de un grupo hidroxilo.	14
2.1.4. Polimerización de alquenos por adición	15
2.1.5. Formación de amidas a partir de una amina y un ácido carboxílico.....	17
2.2. Membranas y polímeros como agentes extractantes de iones metálicos.....	18
2.2.1. Membranas de transporte facilitado	18
2.2.2. Polímeros adsorbentes de iones metálicos.	19
3. ESTADO DEL ARTE	22
3.1. Polímeros y membranas para la extracción de iones metálicos.....	22
3.2. Membranas poliméricas de intercambio protónico.....	26
4. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	27
5. OBJETIVOS	28
5.1. Objetivo general	28
5.2. Objetivos específicos	28
6. METODOLOGÍA	29
6.1. Instrumentación.....	29
6.2. Reactivos y solventes.....	29
6.3. Síntesis del polímero.....	30
6.4. Fabricación de la membrana	33
6.5. Determinación de transporte de protones a diferentes rangos de pH y determinación de estabilidad de la membrana.....	33

6.6.	Determinación tiempo de transporte y selectividad, composición, espesor y ciclos de uso de la membrana.....	33
6.7.	Estudio de la membrana en procesos de sorción de iones metálicos.....	35
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
7.1.	Trabajo sintético.....	36
7.1.1.	Análisis espectroscópico.	36
7.1.2.	Síntesis del ácido 5-hexenoico y ácido-4-pentenoico.....	37
7.1.3.	Síntesis del ácido 3-hidroxi-4-pentenoico.....	44
7.1.4.	Polimerización del ácido 3-hidroxi-4-pentenoico y ácido 2,4-pentadienoico (9 y 9').....	46
7.1.5.	Formación del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida).....	49
7.2.	Fabricación de membranas.....	55
7.3.	Estudio de transporte protónico en la membrana polimérica y estabilidad a pH ácidos.....	56
7.4.	Determinación de selectividad de la membrana hacia Cu, Pb y Au y tiempo de transporte.....	60
7.5.	Determinación del efecto del espesor de la membrana y concentración del metal en la solución.....	66
7.6.	Determinación del efecto de la composición de membrana sobre la extracción de Au ³⁺	67
7.7.	Números de ciclos que soporta la membrana en la extracción de Au ³⁺	68
7.8.	Estudio del polímero en procesos de sorción de Au ³⁺	69
8.	CONCLUSIONES.....	75
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Equipos utilizados para caracterización.....	29
Tabla 2. Condiciones del MS-GS.....	29
Tabla 3. Reactivos utilizados durante la síntesis y fabricación de membranas.....	30
Tabla 4. Composición de las membranas preparadas.....	56
Tabla 5. Porcentajes de extracción de iones metálicos usando la membrana 20% _{polímero} -47% _{PVC} -30% _{NPOE} -3% _{TPB-Na}	61
Tabla 6. Porcentajes de extracción de iones metálicos usando la membrana 20% _{polímero} -47% _{PVC} -33% _{NPOE}	62
Tabla 7. Resultados de la evaluación de concentración de Au ³⁺ con respecto al tiempo usando membrana con TPB-Na.....	63
Tabla 8. Resultados de la evaluación de concentración de Au ³⁺ con respecto al tiempo usando membrana de composición 20% _{polímero} -47% _{PVC} -33% _{NPOE}	65
Tabla 9. Capacidad de adsorción en el equilibrio para diferentes valores de concentración.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del monómero a sintetizar	13
Figura 2. Estructura de politiosemicarbazida empleada para la extracción de Au	22
Figura 3. Estructura de Polietilenimina	23
Figura 4. Proceso de separación de iones de Cu^{2+} y Ni^{2+} con membrana polimérica impresa con iones.....	25
Figura 5. Espectro IR del malonato alquilado (3).....	39
Figura 6. Espectro IR del producto final de la síntesis malónica.....	40
Figura 7. Espectro IR del ácido-4-pentenoico (7).....	40
Figura 8. Espectro MS del ácido-4-pentenoico (7).....	41
Figura 9. Espectro RMN ^{13}C y DEPT135 del ácido-4-pentenoico (7).....	42
Figura 10. Espectro RMN ^1H del ácido-4-pentenoico (7).....	43
Figura 11. Espectro IR del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico (9).....	45
Figura 12. Espectro MS del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.....	46
Figura 13. Espectro IR del producto de polimerización de 9 y 9*	48
Figura 14. Espectro IR del producto de polimerización tratado con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$	48
Figura 15. Espectro MS del producto de polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.....	49
Figura 16. Espectro IR polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.....	50
Figura 17. Espectro MS polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.....	51
Figura 18. Espectro RMN ^1H polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.....	52
Figura 19. Espectro RMN ^{13}C y DEPT polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.....	53
Figura 20. DSC del polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.....	54
Figura 21. TGA del polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.....	54
Figura 22. Imagen de la membrana formada e instalada en las celdas de trabajo.....	55
Figura 23. Determinación de potencial de membrana variando el pH una unidad cada 20 minutos.....	57
Figura 24. Determinación de potencial de membrana variando el pH de 6 hasta 1, a) primer ciclo, b) segundo ciclo.....	57

Figura 25. Espectros IR de membranas sometidas a pH ácidos (6-1).....	58
Figura 26. Espectros IR del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) sometidas a pH ácidos (7-1).....	59
Figura 27. Determinación de potencial de membrana variando el pH de 6 hasta 1 con polímero sin funcionalizar.....	59
Figura 28. Ilustración de la posible formación de canales iónicos en la membrana debido a la hidrólisis de los grupos amida del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida).....	60
Figura 29. Estructura del D2EHAG.....	63
Figura 30. Variación de la concentración de Au ³⁺ con respecto al tiempo en SD y SA usando membrana con TPB-Na.....	64
Figura 31. Variación de la concentración con respecto al tiempo en SD usando membrana de composición 20% _{polimero} -47% _{PVC} -33% _{NPOE}	66
Figura 32. Comparación de porcentajes de extracción obtenidos para diferentes espesores de una membrana de composición 20% _{polimero} -47% _{PVC} -33% _{NPOE}	67
Figura 33. Comparación de porcentajes de extracción obtenidos para diferentes composiciones de la membrana.....	67
Figura 34. Comparación de porcentajes de extracción de oro en 6 ciclos a los cuales se sometió una membrana de composición 30% _{polimero} -40% _{PVC} -30% _{NPOE}	69
Figura 35. Evaluación de tiempo de contacto de la membrana con soluciones de Au ³⁺ a diferentes concentraciones.....	71
Figura 36. Evaluación de la capacidad de adsorción a diferentes valores de masa de membrana adsorbente.....	72
Figura 37. Ecuaciones de recta y curvas obtenidas para los modelos de isoterma evaluados.....	73
Figura 38. Ecuaciones de recta y curvas obtenidas para los diferentes modelos cinéticos evaluados.....	74

LISTA DE ACRÓNIMOS

PIM	Membrana de inclusión molecular
PVC	Policloruro de vinilo
CTA	Celulosatriacetato
M	Molar
IIP	Polímero impreso con iones
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
NPOE	2-nitrofenil octil éter
TPB-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
SD	Solución Donadora
SA	Solución Aceptora
D2EHAG	N-[N,N-di(2-etilhexil) aminocarbonilmetil] glicina
SC(NH₂)₂	Tiourea

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Modelo de isoterma de Langmuir.....	19
Ecuación 2. Modelo de isoterma de Freundlich.....	19
Ecuación 3. Modelo de isoterma de Temkin.....	20
Ecuación 4. Modelo de isoterma de Dubinin.....	20
Ecuación 5. Modelo cinético pseudo primer orden.....	20
Ecuación 6. Modelo cinético pseudo segundo orden.....	20
Ecuación 7. Modelo cinético de Elovich.....	21
Ecuación 8. Modelo cinético de Weber.....	21
Ecuación 9. Cálculo de porcentaje de extracción (%E) de Cu, Pb y Au.....	61
Ecuación 10. Capacidad de adsorción en un tiempo dado de Au ³⁺	70
Ecuación 11. Capacidad de adsorción en el equilibrio de Au ³⁺	70
Ecuación 12. Porcentaje de remoción de Au ³⁺	70

RESUMEN

En este trabajo de grado se ha sintetizado y estudiado el nuevo polímero poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) con el cual, fue posible fabricar membranas con el propósito de extraer iones metálicos presentes en soluciones acuosas. La síntesis del polímero se realizó formando como paso inicial, el 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 S_N2 para obtener el ácido 3-hidroxi-4-pentenoico, polimerización radicalaria del ácido 3-hidroxi-4-pentenoico y por último la funcionalización del polímero obtenido para formar una amida con 1,2-ciclohexanodiamina. Mediante IR, RMN ^{13}C , RMN 1H , MS, TGA y DSC se analizaron algunas de sus propiedades y se comprobó que el proceso de síntesis fue exitoso para la obtención del polímero mencionado.

Se realizaron estudios para determinar la selectividad de la membrana fabricada y parámetros como pH, composición y espesor de la membrana, tiempo del proceso de extracción y número de ciclos que soporta la membrana. Los resultados han demostrado que, las membranas fabricadas pueden ser utilizadas hasta pH 4 sin que haya pérdidas significativas del material por hidrólisis del grupo amida. Membranas que contienen TPB-Na son selectivas hacia los iones Cu^{2+} y Pb^{2+} , y las membranas que contienen sólo el polímero sintetizado, PVC y plastificante son selectivas hacia iones Au^{3+} . En procesos de extracción de oro se encontró que las membranas pueden soportar hasta 3 ciclos (cada uno de 48 h) sin perder eficiencia y además, en los estudios de la membrana como adsorbente de oro se encontró que la isoterma de Freundlich y el modelo cinético de pseudo segundo orden son los que mejor se ajustan al proceso. El poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) resultó ser selectivo hacia iones Au^{3+} al ser utilizado como adsorbente por lo que los productos de esta investigación son de gran importancia para generar nuevos métodos de extracción de este metal que lleguen a ser eficientes, selectivos, viables económicamente y amigables con el medio ambiente.

1. INTRODUCCIÓN

La extracción y recuperación de metales es de gran importancia debido a su creciente demanda en varios sectores de la industria. Gracias a las propiedades químicas y físicas excepcionales, metales como Au, Pt, Pd y Ag han sido usados en dispositivos electrónicos y en la industria química como catalizadores en reacciones para la obtención de productos de alto uso en el mercado¹. El Li, Mg y Al se están utilizando en la industria de fabricación de baterías, principalmente el Li en baterías de ion-litio y en avances recientes en baterías de metal-aire², induciendo un aumento en la demanda anual entre 8 y 11% para este metal³, por lo anterior, es de esperarse que se genere mucho interés en desarrollar nuevos métodos viables tanto económica como ambientalmente para la extracción del Li, Mg y Al de reservas y de baterías desechadas. Metales pesados como Cu y Ni son requeridos en la industria electrónica debido a su buena conductividad y resistencia a la corrosión, por lo que se ha buscado su recuperación de forma eficiente de la chatarra electrónica y de aguas residuales que contenga estos metales⁴ permitiendo a la vez, evitar que provoquen efectos destructivos en cualquier ecosistema al tratarse de metales pesados.

En los procesos hidrometalúrgicos, los métodos de extracción más comúnmente utilizados son el uso de disolventes, precipitación química, lixiviación con cianuro y extracción con mercurio. El método más usado para la extracción de oro durante más de 100 años ha sido la lixiviación con cianuro de sodio, utilizándose cerca del 18% de cianuro producido anualmente⁵, debido a que es eficiente y de bajo costo para la extracción de este metal, sin embargo, el cianuro es altamente tóxico y genera problemáticas ambientales por la alta generación de residuos que en muchas ocasiones ingresa al medio ambiente por fugas y derrames accidentales, llegando principalmente a los ríos donde ha generado estragos ambientales.

Es de gran importancia que, para la extracción de metales, se desarrollen nuevos métodos que sean eficientes, económicamente viables y amigables con el medio ambiente⁶⁻¹¹. Entre los estudios más recientes, como alternativa a los procesos de extracción de la hidrometalurgia convencional se encuentra el uso de tiourea y tiousulfato para la extracción selectiva de oro⁵; membranas y absorbentes fabricados con polímeros que contienen agentes quelantes llaman mucho la atención debido a que son muy selectivos, pueden llegar a ser eficientes, fáciles de manejar, generan muy poca cantidad de residuos en comparación con los métodos convencionales, y la selectividad de la membrana o absorbente se puede modificar de acuerdo al agente quelante o grupos funcionales incorporados¹².

El propósito de esta investigación es sintetizar y estudiar un polímero que contenga grupos quelantes por cada unidad de monómero, con el fin de fabricar una membrana, determinar su selectividad y eficiencia de extracción. De esta forma se abre la puerta a nuevas investigaciones para la modificación de polímeros funcionalizados para la extracción selectiva de metales de alto interés.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Síntesis de polímeros con grupos que actúan como agentes quelantes.

Un polímero es una macromolécula formada por la unión de muchos monómeros (moléculas de bajo peso molecular) resultante de un proceso de la polimerización que consiste en un proceso químico mediado por calor, luz o un catalizador por el cual, se unen muchas moléculas (monómeros) comúnmente de carácter no saturado¹³. Los polímeros tienen diversas aplicaciones en diversos campos de la industria en los cuales, polímeros con grupos funcionales que contengan átomos con pares electrónicos libres pueden ser utilizados como agentes quelantes (formación de sitios activos) para extracción de iones metálicos¹⁴

Para la síntesis de un polímero capaz de interactuar de forma selectiva con iones metálicos, es necesario plantear una ruta sintética con precursores que aporten grupos funcionales con átomos que contienen pares electrónicos libres, los cuales, permitirían acomplejar de forma selectiva un ion metálico. En este trabajo de investigación se ha decidido sintetizar un compuesto que contenga grupos hidroxilo, amida y amina que estén ordenados de tal forma, que por cada unidad de monómero se forme un sitio activo, en el cual el ion metálico pueda interactuar con cada uno de estos grupos funcionales, por lo que se plantea la siguiente estructura del monómero.

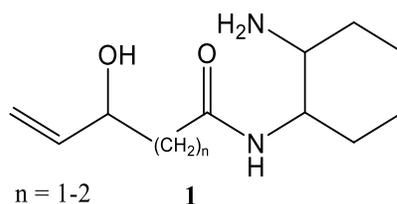
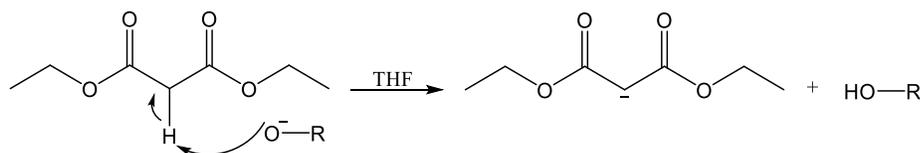


Figura 1. Estructura del monómero a sintetizar.

La estructura de la molécula (1) permite ser polimerizada por medio del doble enlace terminal ya sea por vía radicalaria o polimerización catiónica y aniónica. Para llegar a la estructura anterior se tienen en cuenta las siguientes rutas sintéticas descritas a continuación.

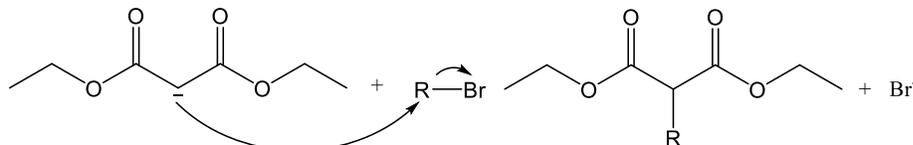
2.1.1. Síntesis malónica para la obtención de ácidos carboxílicos.

Se pueden preparar ácidos carboxílicos con cadenas carbonadas de cualquier longitud por medio de un procedimiento de 3 etapas llamado síntesis malónica¹⁵. El primer paso de la síntesis malónica consiste en la formación de un carbanión en el carbono α del malonato de dietilo al utilizar un alcóxido, el cual puede eliminar con facilidad un protón del carbono α debido a que está unido a dos grupos éster.



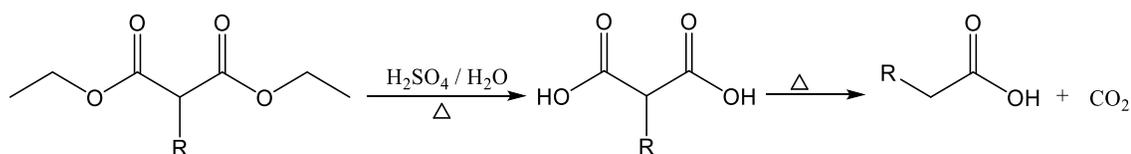
Esquema 1. Eliminación de un protón del carbono α del malonato de dietilo.

En la segunda etapa el carbanión formado reacciona con un haluro de alquilo formando un éster malónico alquilado en el carbono α .



Esquema 2. Formación de un éster malónico alquilado en el carbono α .

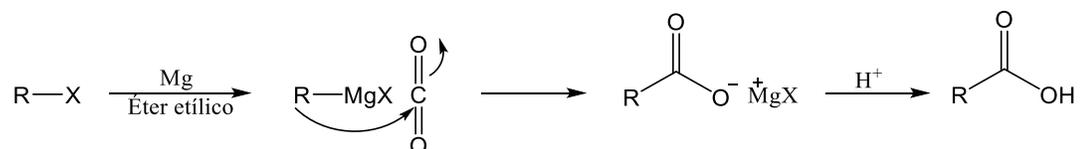
En la última etapa, el éster malónico alquilado se somete a calentamiento en medio ácido para hidrolizar ambos esteres y formar dos grupos de ácido carboxílico; finalmente por calentamiento se produce una descarboxilación.



Esquema 3. Hidrólisis ácida de los ésteres y la posterior descarboxilación.

2.1.2. Síntesis de un ácido carboxílico a partir de un reactivo de Grignard

Otra forma de obtener ácidos carboxílicos a partir de un halogenuro, es por medio de la reacción del halogenuro de alquilo con magnesio en éter etílico como solvente y estabilizador del reactivo de Grignard. El reactivo de Grignard actúa como un fuerte nucleófilo, por lo que puede adicionarse al dióxido de carbono y formar sales de magnesio de ácidos carboxílicos¹⁶.



Esquema 4. Formación de ácidos carboxílicos a partir de un reactivo de Grignard.

2.1.3. Bromación con N-bromosuccinimida y sustitución nucleofílica para la formación de un grupo hidroxilo.

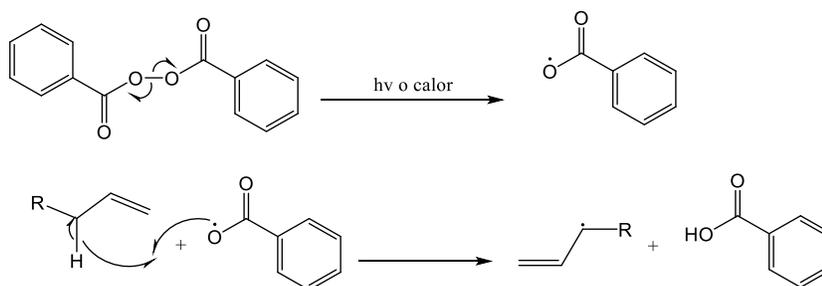
Los alquenos se pueden funcionalizar por medio de halogenación alílica evitando la halogenación por adición al doble enlace al utilizar N-bromosuccinimida (NBS). Esta reacción se puede catalizar con peróxidos y por luz o calentamiento, por tanto, se lleva a cabo por reacción radicalaria¹⁷. En los haluros de alquilo, el halógeno es un buen grupo saliente frente a nucleófilos como el ion hidróxido, por tanto, es posible hacer una sustitución nucleofílica para introducir un grupo hidroxilo al compuesto halogenado¹⁵.

2.1.4. Polimerización de alquenos por adición

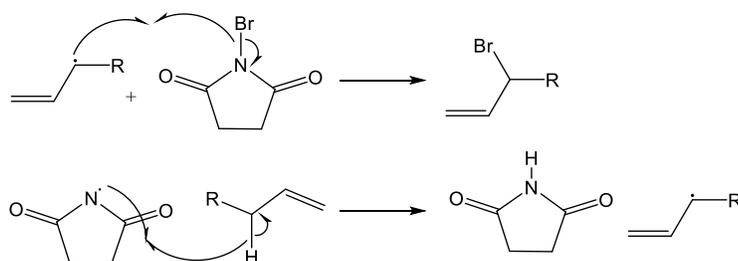
La polimerización por adición de alquenos se puede realizar por vía radicalaria, polimerización catiónica o polimerización aniónica¹⁸. Para la polimerización por mecanismo de radicales, es necesario adicionar un iniciador de radicales (un peróxido) al monómero, con el fin de generar un radical libre al romper de forma homolítica el doble enlace y así pasar a la etapa de propagación en donde el radical libre formado reacciona con el doble enlace de otro monómero hasta llegar a la etapa de terminación.

1. Bromación alílica

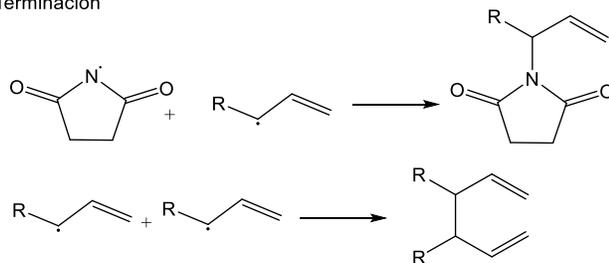
Iniciación



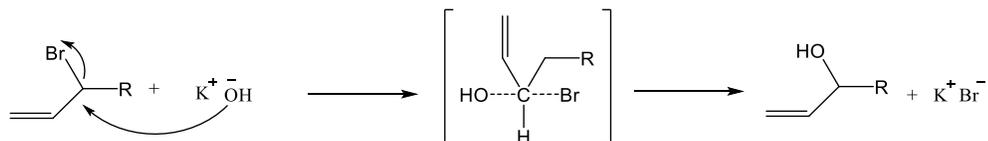
Propagación



Terminación



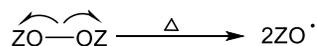
2. Sustitución nucleofílica



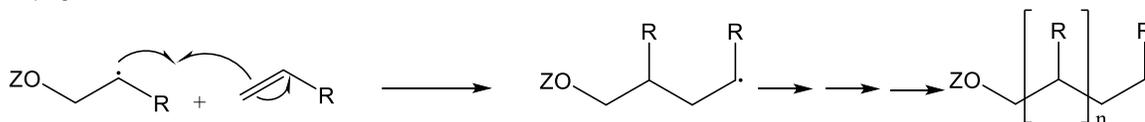
Esquema 5. Halogenación alílica por vía radicalaria y la posterior formación de un alcohol por sustitución nucleofílica.

En la polimerización catiónica, el iniciador de la reacción es un electrófilo (un protón) que se adiciona al doble enlace formando un catión, permitiendo que este actúe como electrófilo para adicionarse a un doble enlace de otro monómero. Generalmente se utiliza ácido sulfúrico en altas concentraciones o trifluoruro de boro como iniciador, mientras que en la polimerización aniónica se usa un nucleófilo muy fuerte como el amido de sodio o n-butil-litio, los cuales son capaces de reaccionar con el doble enlace y formar un anión en el monómero, para que actúe como nucleófilo hacia un doble enlace de otro monómero.

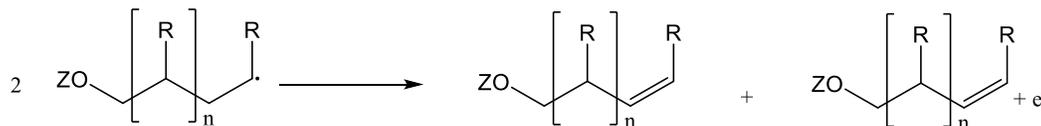
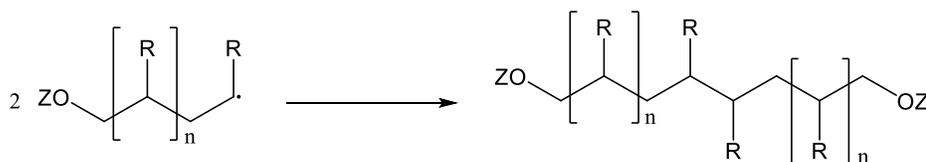
Iniciación



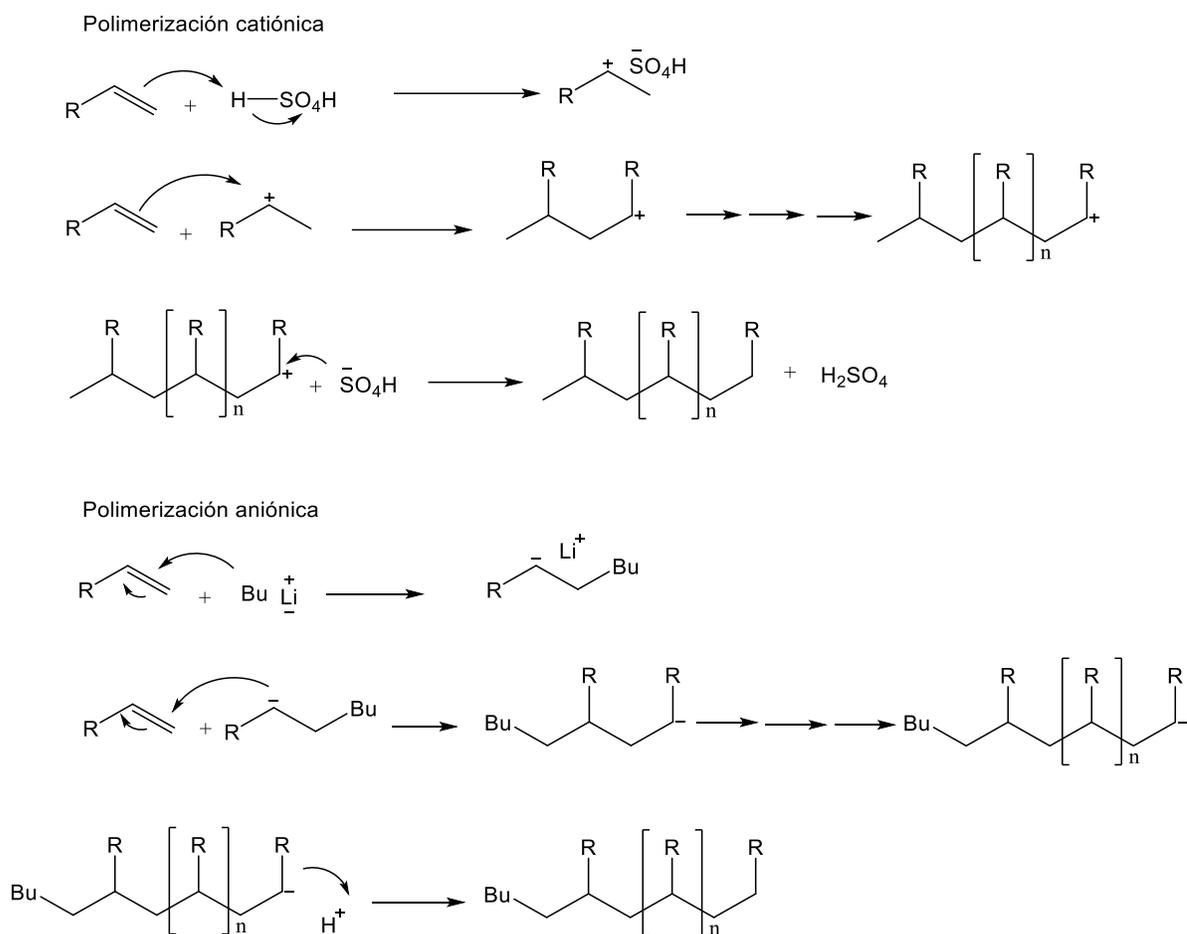
Propagación



Terminación



Esquema 6. Polimerización de alquenos vía radicalaria.

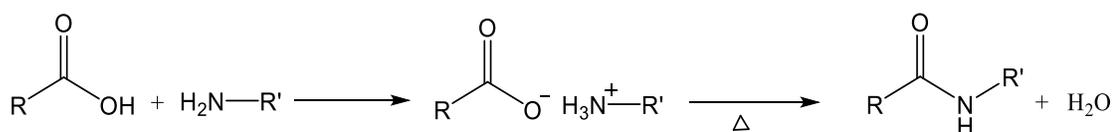


Esquema 7. Polimerización catiónica y aniónica de alquenos

Para esta investigación, se utilizará como reactivo de partida el haluro de alquilo 4-bromo-1-buteno, con el cual se puede obtener el ácido 5-hexenoico por medio de síntesis malónica o el ácido-4-pentenoico a partir del reactivo de Grignard. El doble enlace terminal, permite la adición de un grupo hidroxilo después de realizar una bromación alílica, el grupo carboxílico da paso a la formación de una amida al reaccionar con 1,2-ciclohexanodiamina y como paso final se realiza la polimerización a través del doble enlace terminal por alguna de las rutas descritas.

2.1.5. Formación de amidas a partir de una amina y un ácido carboxílico.

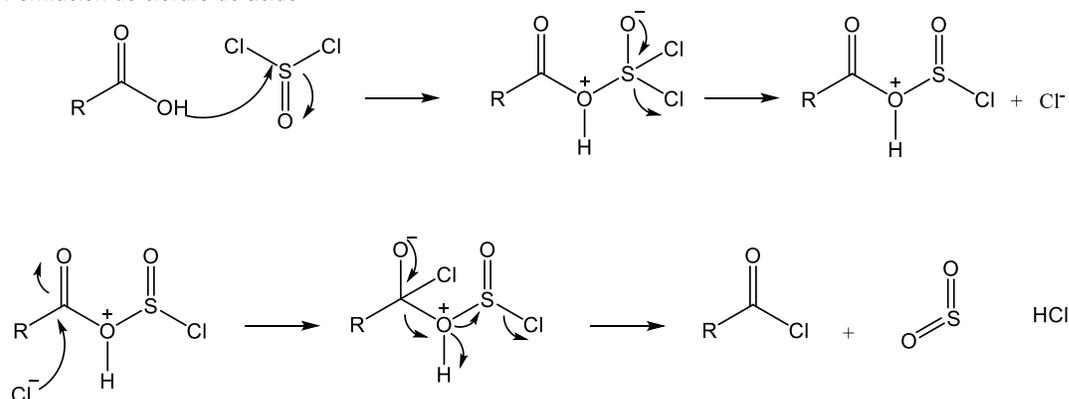
La formación de una amida es posible por la reacción de condensación de un ácido carboxílico con una amina, que forma una sal carboxilato de amonio. Por medio de calentamiento a temperatura mayor a 100 °C se da la eliminación de agua llevando a la formación de la amida¹⁹.



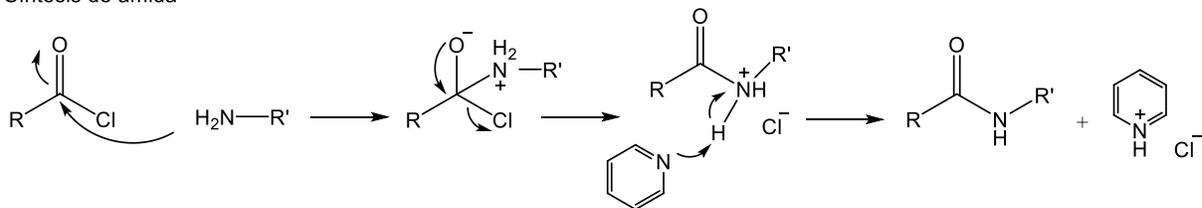
Esquema 8. Formación de una amida a partir de un ácido carboxílico y una amina.

Como alternativa, se puede transformar el ácido carboxílico en un cloruro de acilo utilizando cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo¹⁹. De esta forma es posible obtener un buen grupo saliente para reacciones de sustitución nucleofílica, en donde la amina actúa como nucleófilo, formando una amida y donde es necesario adicionar una base como la piridina para evitar que el ácido clorhídrico formado protone la amina, la cual, al estar protonada se convierte en un nucleófilo débil²⁰.

Formación de cloruro de acido



Síntesis de amida



Esquema 9. Formación de una amida a partir de un cloruro de acilo.

2.2. Membranas y polímeros como agentes extractantes de iones metálicos

Las formas más comunes de extraer selectivamente iones metálicos presentes en soluciones acuosas son por medio de membranas de transporte facilitado o utilizando adsorbentes.

2.2.1. Membranas de transporte facilitado.

Inspirados en el transporte facilitado que se da a través de proteínas dentro de la membrana citoplasmática de las células para transportar compuestos específicos a través de reacciones bioquímicas reversibles, las membranas de transporte facilitados pueden transportar iones metálicos con una alta permeabilidad y selectividad mediante un proceso de reacción reversible

mediado por un transportador²¹. El transportador es capaz de reaccionar de manera selectiva y reversible con el objetivo de que el ion metálico penetre la membrana y en consecuencia mejora la permeabilidad de la membrana hacia ese metal en donde, la concentración local del ion metálico fluctúa instantáneamente debido a la continua reacción reversible entre el ion metálico y el transportador facilitado, formando un gradiente de potencial químico y un mayor flujo del ion a través de la membrana²². Membranas poliméricas que contienen sitios fijos de transportadores (sitios activos) pueden funcionar como membranas de transporte facilitado para la extracción de metales.

2.2.2. Polímeros adsorbentes de iones metálicos.

La adsorción es un fenómeno por el cual iones o moléculas son atrapados o retenidos en una superficie por un proceso físico o químico²³. Los polímeros con grupos funcionales que actúan como agentes quelantes, pueden funcionar como adsorbentes de iones metálicos.

Para el estudio de extracción de metales usando adsorbentes se determinan parámetros de equilibrio usando modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin. La isoterma de Langmuir supone la formación de una monocapa en la superficie del adsorbente describiendo una distribución de equilibrio de los iones metálicos entre la fase líquida y la fase sólida. En consecuencia, este modelo se ajusta para un proceso de adsorción donde se forme una monocapa en la superficie de la membrana adsorbente con un número finito de ubicaciones de formas idénticas²⁴.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{b * q_{max}}$$

Ecuación 1. Modelo de isoterma de Langmuir. q_{max} – Capacidad máxima de adsorción (mg/g), b – Constante de Langmuir (L/mg). q_e – Capacidad de adsorción en el equilibrio de Au^{3+} (mg/L), C_e – Concentración de Au^{3+} en el equilibrio (mg/L).

La isoterma de Freundlich describe propiedades de adsorción en superficies que son heterogéneas. En este caso el proceso de adsorción no es en monocapa, es reversible y de múltiples capas²⁵.

$$\text{Log}(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \text{Log}(C_e)$$

Ecuación 2. Modelo de isoterma de Freundlich. K_f – Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{dm}^3)^{1/n} \text{g}^{-1}$), n – Factor de heterogeneidad.

El modelo de isoterma de Temkin indica que el calor de adsorción de todo el adsorbato en una capa disminuye linealmente y no logarítmicamente por la formación del recubrimiento, que es causada por la interacción entre adsorbente y adsorbato. En este caso el proceso de adsorción se caracteriza por tener una distribución uniforme de la energía de adsorción²⁶.

$$q_e = B * \ln(K_t) + B * \ln(C_e)$$

Ecuación 3. Modelo de isoterma de Temkin. K_t – Constante de isoterma de Temkin, B - constante relacionada con el calor de sorción (J/mol).

El modelo de Dubinin es adecuado para procesos de adsorción donde el adsorbente tiene una estructura porosa y no es homogénea²⁷.

$$\ln(q_e) = \ln(q_d) - B_d * e^2$$

$$e = R * T * \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

Ecuación 4. Modelo de isoterma de Dubinin. q_d - capacidad de saturación de isotérmica máxima teórica (mg/g). B_d - Constante de isoterma de Dubinin relacionada con la energía de sorción, e - Potencial de Polanyi, R – constante de los gases ideales, T – temperatura (K).

En adsorción, también es importante estudiar el comportamiento cinético del proceso que se presenta. Generalmente se utilizan los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y modelos de difusión intra partícula (Weber) para determinar a cuál se ajusta mejor el proceso que se estudia. El modelo de pseudo primer orden se ajusta para una adsorción física y supone que la velocidad de adsorción es directamente proporcional a la diferencia entre la masa del compuesto adsorbido en el estado de equilibrio y la masa del compuesto adsorbido en un momento dado²⁸.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t$$

Ecuación 5. Modelo cinético pseudo primer orden. q_t – cantidad adsorbida en el tiempo t (mg/g), K_1 – constante de velocidad de pseudo primer orden (1/min), t – tiempo (min).

El modelo de pseudo segundo orden se ajusta a procesos de sorción de carácter pseudoquímico, en donde la fuerza que impulsa el proceso es igual a la diferencia entre la capacidad de equilibrio del adsorbente y la masa de compuesto adsorbido en un tiempo determinado²⁹.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Ecuación 6. Modelo cinético pseudo segundo orden. K_2 – constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg*min).

El modelo de Elovich describe procesos heterogéneos principalmente para la adsorción de gases en una superficie sólida. En este caso, se supone la formación de multicapas aumentando el número de sitios activos de forma exponencial³⁰.

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(t) + \frac{1}{B} \ln(\alpha B)$$

Ecuación 7. Modelo cinético de Elovich. α – tasa de adsorción inicial, B – constante de desorción (g/mg).

En el modelo cinético de Weber se asume que el efecto de difusión del adsorbato en una fase, es determinante del proceso de adsorción. En este caso, la difusión se da de forma constante y de forma radial³¹.

$$q_t = K_{id} t^{0.5} + I$$

Ecuación 8. Modelo cinético de Weber. K_{id} – Constante de velocidad de difusión intra-partícula (mg/g*min^{0.5}), I – valor proporcional a la capa límite.

3. ESTADO DEL ARTE.

3.1. Polímeros y membranas para la extracción de iones metálicos

Resinas y membranas compuestas de polímeros que contienen grupos funcionales quelantes, generalmente contienen átomos donantes de electrones como lo son O, N, S y P siendo capaces de formar complejos con iones metálicos³²⁻³⁴. Este tipo de compuestos pueden ser utilizados cuando la concentración del ion metálico es baja y se encuentran iones metálicos que no son de nuestro interés, es decir, son selectivos al ion metálico deseado. La eficiencia del proceso de extracción del ion metálico depende de varios parámetros como pH de la solución, concentración del ion metálico, tiempo de contacto entre la solución y el polímero, y de las propiedades del polímero o resina (tipo y estructura del ligando inmovilizado, grado de hinchamiento y de reticulación).

En los estudios más recientes sobre polímeros para separar iones metálicos, se encuentran los copolímeros acrílicos con grupos funcionales dimetilaminobenzaldehído, en donde el copolímero acrílico reacciona con el agente quelante por medio de una reacción de aminólisis obteniendo el copolímero funcionalizado, del cual se estudia el proceso de sorción para algunos metales determinando las isotermas de adsorción¹². Se ha descubierto que las resinas de tiourea adsorben con eficacia algunos iones de metales nobles, por lo que se han sintetizado resinas que contienen nitrógeno y azufre utilizando por ejemplo, bistiourea y formaldehído para su síntesis³⁵. Hay poca evidencia sobre investigación de membranas poliméricas complejantes de metales, que hayan sido sintetizadas de tal forma que contengan un grupo funcional por unidad monomérica. *Villalobos*³⁴ ha sintetizado en su investigación politiosemicarbazida para la fabricación de una membrana para la extracción de oro; cada unidad monomérica de este polímero contiene dos grupos tiosemicarbazida que forman un sitio activo, logrando una eficiencia de extracción mayor al 97% operando la membrana en procesos de permeación impulsado por presión.

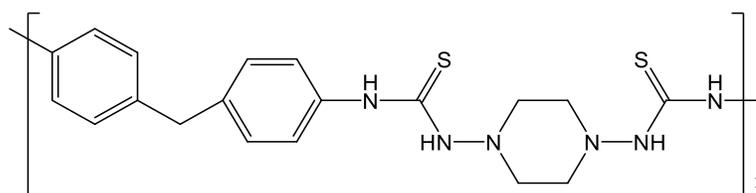


Figura 2. Estructura de politiosemicarbazida empleada para la extracción de Au [15].

Entre los tipos de membrana más utilizados para la extracción y separación de metales libres en soluciones acuosas, se encuentran las membranas de inclusión de polímero (PIM). Las PIM consisten en membranas líquidas basadas en polímeros compuestas por una fase líquida donde se encuentra un agente quelante que actúa como transportador o extractante de la especie de interés y un polímero base generalmente compuesto por policloruro de vinilo (PVC) o celulosatriacetato (CTA)³⁶. En trabajos recientes, *Vera y Fontàs*³⁷ investigaron la especiación de Zn con una membrana compuesta de Acido di(2-etilhexil)fosfórico como agente extractante y PVC como polímero encontrando buena estabilidad de la membrana en una solución de ácido

nítrico 0,01M hasta 30 ciclos. En estudios para recuperación de metales de la chatarra electrónica, *Kubota y Kono*³² utilizan N-[N,N-di(2-etilhexil) aminocarbonilmetil] glicina como extractante en membranas PIM para la extracción de Au³⁺ en una solución de ácido clorhídrico 2M, llegando a un porcentaje de extracción del 96%. Aunque se reportan porcentajes de extracción altos para estas membranas, aún sigue teniendo problemas de estabilidad de la membrana y vida útil, debido a la pérdida de sus materiales durante el uso y degradación de sus componentes, lo que las hace costosas para la implementación a gran escala³⁸.

Para la extracción selectiva de iones metálicos como Cu²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ y Cd²⁺ *Bessbousse y Verchère*³⁹ fabricaron membranas complejantes utilizando la técnica de redes de polímeros semi-interpenetrantes⁴⁰⁻⁴¹, en donde se utiliza como matriz un soporte reticulado de poli (alcohol vinílico) en el que se inmoviliza un polímero con agentes quelantes, en este caso polietilenimina, el cual es un polímero soluble en agua que al estar integrado en una membrana con soporte polímero, se puede utilizar en la extracción selectiva de iones metálicos en soluciones acuosas. Los experimentos de absorción de iones metálicos mostraron una sorción máxima de 0,73 mmol/g para Pb²⁺ y 0,69 mmol/g para Cu²⁺ con un tiempo de contacto de 24 h en una solución de 100 ppm de cada metal, estos valores experimentales reportados son cercanos a los valores teóricos obtenidos por la ecuación de isothermas de sorción del modelo de Langmiur, sin embargo, los estudios de estabilidad muestran que este tipo de membranas presenta una disolución parcial del polímero debido a que la reticulación de la matriz generalmente no es perfecta, lo que conlleva a una disminución significativa de la eficiencia al reutilizar la membrana por varios ciclos.

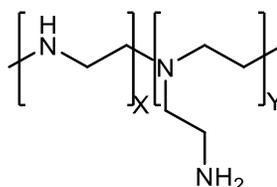
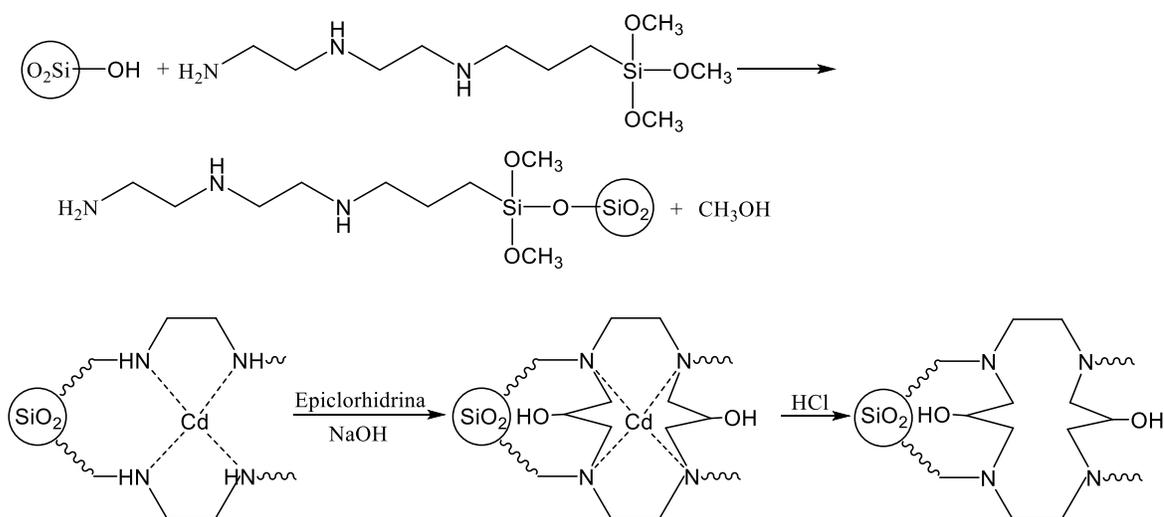


Figura 3. Estructura de la polietilenimina [20].

Estudios recientes informan que polímeros que contienen aminoácidos y ácidos carboxílicos permiten una alta extracción de plomo en aguas residuales^{25, 42-43} como ejemplo, *Manaw*⁴⁴ en su investigación ha encontrado que el polímero natural goma de acacia forma complejos con el ion Pb²⁺ debido a los grupos amino de aminoácidos y grupos carboxílicos de ácido glucurónico presentes en este polímero con el cual, reporta porcentajes de extracción de plomo en muestras sintéticas de hasta 99,9%. Para el cobre se encuentra también estudios y datos que indican que moléculas con grupos amino pueden ser selectivos hacia cobre⁴⁵⁻⁴⁷, por lo que en la mayoría de investigaciones que involucren la extracción de este metal se utilizan agentes complejantes que tengan al menos un grupo amino como es el caso de *Wojciechowska*⁴⁸ quien ha utilizado como solvente extractor piridincarboximidamidas para la recuperación de iones de Cu²⁺ a partir de soluciones acuosas con resultados prometedores llegando a valores de porcentaje de extracción de 67%.

En otros avances científicos sobre la extracción de metales con polímeros, se encuentran los polímeros de impresión con iones metálicos (IIP) utilizados como adsorbentes para la extracción selectiva de iones metálicos⁴⁹. De forma general, los IIP se fabrican utilizando un monómero con ciertos grupos funcionales adecuados, un iniciador de la polimerización, un reticulante y una plantilla que es el ion metálico al cual se desea que sea selectivo; una vez se obtenga el polímero, se extrae la plantilla para obtener el sitio activo libre⁵⁰. Los polímeros impresos con iones han demostrado tener ventajas como tener sitios activos muy específicos para el ion de interés, buena estabilidad y son fáciles de sintetizar; pero presentan algunas desventajas en el momento de ser utilizados, entre ellas se encuentra la naturaleza complicada en los procesos de adsorción y desorción⁴⁹. *Hong-Tao Fan*⁵¹ fabricó un polímero impreso con iones para utilizarlo como adsorbente en la eliminación selectiva de Cd^{2+} del agua, utilizando como soporte gel de sílice, 3-[2-(2-aminoetilamino) etilamino] propil-trimetoxisilano como monómero funcionalizado y epiclorhidrina como agente de reticulación. Los datos experimentales muestran que sigue una isoterma de Langmuir de monocapa, mostrando coeficientes de selectividad relativa del polímero como sorbente para $\text{Cd}^{2+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ y $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ de 30.68, 14.02, 3.00, 3.12 y 6.17, respectivamente.



Esquema 10. Polímero impreso con iones soportado en gel de sílice para la eliminación selectiva de Cd [25].

Con el objetivo de tratar aguas residuales para la eliminación y separación eficiente de metales pesados como cobre y níquel, *Mokhtar*⁵² ha realizado estudios sobre la separación de iones Cu^{2+} y Ni^{2+} con membranas de polímero impreso con iones, en donde se utilizó trietilentetramina (TETA) como agente quelante el cual, tiene una constante de estabilidad para el complejo con Cu^{2+} mayor que para el complejo con Ni^{2+} en una relación de 20/14⁵³ y se puede transformar en un monómero fácilmente polimerizable al reaccionar con cloruro de 4-vinilbencilo bi-funcional (4-VBC) para producir TETA-4-VBC el cual forma un complejo de coordinación con Cu^{2+} que después de reticular con divinilbenceno (DVB), se puede lixiviar el metal (utilizado como plantilla) en un medio ácido para obtener los sitios activos selectivos para la extracción de Cu^{2+} .

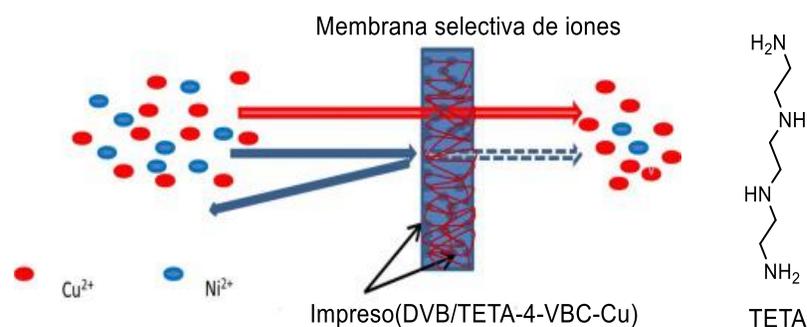
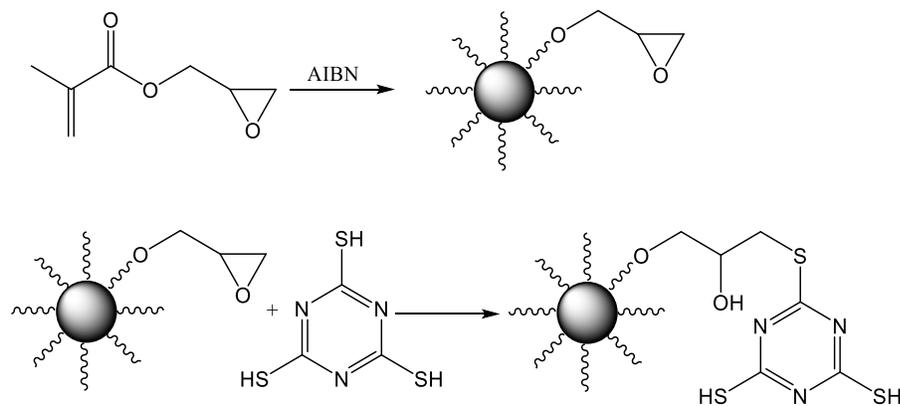


Figura 4. Proceso de separación de iones de Cu^{2+} y Ni^{2+} con membrana polimérica impresa con iones [26].

Otro metal ampliamente utilizado en diferente áreas es la plata, principalmente en biomédica, electrónica, joyería, como catalizador y fotónica⁵⁴⁻⁵⁵ llevando a un aumento en la demanda entre el 2% y el 2.5% anual, que a la vez ha generado un incremento continuo del costo de producción de la plata por la escases de recursos naturales para su extracción⁵⁶, es por ello que se tiene interés en la extracción y recuperación de este metal de forma eficiente y económica. En investigaciones relacionadas con la extracción de Ag^+ con materiales poliméricos, *Xiong* y *Wang*⁵⁷ utilizaron como adsorbentes en la extracción selectiva de Ag^+ en soluciones acuosas microesferas de poli metacrilato de glicidilo modificado con ácido tritiocianúrico; el proceso consiste en polimerizar por vía radicalaria el metacrilato de glicidilo con AIBN, adicionando además polivinilpirrolidona (PVP) para la formación de las microesferas, etanol como disolvente y en un tiempo de reacción de 12 h a 70°C. Luego, a través del epóxido se funcionaliza el polímero con el ácido tritiocianúrico en un tiempo de reacción de 15 h a 70°C.



Esquema 11. Síntesis de microesferas de poli metacrilato de glicidilo modificado con ácido tritiocianúrico [31].

Los resultados de esta investigación demuestran que este polímero es capaz de adsorber iones de Ag^+ de forma selectiva entre Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} y Ge^{3+} , ajustándose al modelo de isoterma de Langmuir, con una cinética de adsorción de pseudo segundo orden evidenciando la formación de monocapa por quimioadsorción y un porcentaje de extracción máximo de 96,4% a pH 5.

3.2. Membranas poliméricas de intercambio protónico.

Las membranas poliméricas con grupos funcionales que contiene pares electrónicos libres no sólo se limitan al transporte y adsorción de iones metálicos. También se han realizado diversos estudios en la formación de membranas poliméricas para el transporte de iones H^+ , para ser utilizadas principalmente como membranas de intercambio protónico (PEM) en celdas de combustible. La membrana más estudiada y utilizada en estos dispositivos es el Nafion[®], el cual se obtiene por la copolimerización de tetrafluoroetileno con un perfluoroviniléter para obtener ácidos poli-(perfluorosulfónicos)⁵⁸⁻⁵⁹, de esta forma se obtiene una membrana con canales iónicos, en donde además, en la red polimérica se tienen partes hidrofílicas (grupos sulfónicos) y secciones hidrofóbicas que permiten la formación de conductos en donde se puede absorber agua y a la vez el transporte de protones⁶⁰. Las membranas PEM deben tener como característica para un funcionamiento correcto en las celdas de combustible alta conductividad iónica, excelente estabilidad mecánica, estabilidad térmica, estabilidad química, muy baja permeabilidad a gases y una alta capacidad de absorción de agua.

4. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En los últimos años, muchas investigaciones se han enfocado en encontrar nuevos métodos para la extracción de metales de diferentes fuentes, debido a la creciente demanda que se está generando por su utilización en dispositivos electrónicos, nuevos dispositivos de almacenamiento de energía y como catalizadores en la industria química. Además de ello, la hidrometalurgia convencional ha generado una problemática ambiental que afecta los recursos naturales, principalmente el agua de ríos donde se realiza minería. Los procesos de extracción convencionales requieren de compuestos altamente tóxicos y en volúmenes muy grandes; sin embargo, siguen siendo usados por ser económicamente favorables frente a los nuevos desarrollos en procesos de extracción y por ser métodos confiables al ser estudiados durante muchos años.

Es de vital importancia la recuperación de metales pesados como lo es Pb, Cu, Ni y Cd que, al estar presente en aguas residuales, son perjudiciales para el suelo, aguas subterráneas y superficiales generando efectos destructivos para cualquier ecosistema. Además, como nueva fuente de metales se encuentra la chatarra electrónica, de la cual el programa de naciones unidas estima un aumento del 500% de producción de desechos eléctricos y electrónicos para la próxima década en los países en desarrollo⁶¹. Todo lo anterior incentiva el estudio de nuevos métodos de extracción que sean eficientes y económicamente viables para que los metales recuperados a partir de la chatarra electrónica sean competitivos en el mercado frente a los obtenidos de fuentes naturales por procesos convencionales.

Recientemente, se han propuesto nuevos sistemas de extracción que son prometedores como alternativa o posible complemento a la hidrometalurgia convencional debido a alta selectividad y porcentajes de extracción altos. Sin embargo, estos métodos aun no son aplicables a gran escala, por los altos costos de fabricación de los materiales adsorbentes, por la baja estabilidad que conlleva una corta vida útil y porque son sistemas poco maduros en cuestión de estudios realizados, por lo que aún no dan confiabilidad para usarlos en la industria de la minería.

En este trabajo se plantea la síntesis y estudio de un polímero funcionalizado con grupos amino, amida e hidroxilo sintetizado a partir de 4-bromo-1-buteno para formar un ácido carboxílico y la formación de un alcohol en su posición alílica, seguido de una polimerización vía radicalaria y finalmente la formación de una amida con 1,2-ciclohexanodiamina. Con la metodología planteada, se pretende maximizar el número de sitios activos con el fin de obtener rendimientos de extracción altos evaluando su selectividad hacia Cu, Pb y Au para generar estudios que permitan llegar a membranas que sean económicamente viables, eficientes, confiables y amigables con el medio ambiente con lo cual, se pueden generar nuevas estrategias que reemplacen los métodos convencionales o sean complementarios a estos procesos para disminuir la cantidad de residuos producidos y que aumenten la eficiencia del proceso.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general.

Evaluar la selectividad de un polímero sintetizado que contiene como agentes quelantes grupos amino, amida e hidroxilo para la recuperación de iones metálicos en medios acuosos.

5.2. Objetivos específicos.

- a. Sintetizar un polímero que contenga por cada unidad monomérica grupos funcionales amino, amida e hidroxilo.
- b. Evaluar la eficiencia del proceso de extracción del metal, al cual el polímero es más selectivo teniendo en cuenta parámetros como pH del medio, concentración del metal en la solución y tiempo de contacto entre la membrana polimérica y la solución.

6. METODOLOGÍA.

6.1. Instrumentación.

Tabla 1. Equipos utilizados para caracterización.

Técnica	Referencia/instrumento
Espectroscopia infrarroja-ATR	Thermo Fisher Scientific-Nicolet iS 10 FT-IR
Espectroscopia de absorción atómica-llama	Thermo S series
Espectrometría de masas-IE	MS ISQ – GS 3000
Espectrometría de masas-ES	Thermo Fisher Scientific
Calorimetría de barrido diferencial	DSC Q20 V24.8
Análisis termogravimétrico	TGA Q50 V20.10
Resonancia magnética nuclear	Bruker 400 Ultrashield Avance II con un campo magnético de 9.1T

En el espectrómetro de masas acoplado a cromatógrafo de gases se trabajó con las siguientes condiciones y parámetros

Tabla 2. Condiciones del MS-GS.

Condición o parámetro	Valor
Columna	Agilent HP 5MS
Tipo de inyección	Split (relación 50/1)
Rampa de temperatura	70 °C (2 minutos) – 180 °C (5 minutos)
Tasa de la rampa de temperatura	10 °C/min
Flujo gas portador	Helio

6.2. Reactivos y solventes.

Al THF se le realizó un tratamiento para la eliminación de agua adicionándole 1g de KOH por cada litro de THF y dejándolo en reposo por 24 horas, luego se eliminó peróxidos con cloruro de cobre (I) al 0,1% por 30 minutos colocando a reflujo, después de destilar se colocó a reflujo con sodio al 1% y benzofenona 0,05% para la eliminación de residuos de agua. El solvente se destiló, se almacenó bajo atmosfera de nitrógeno y en ausencia de luz. El acetato de etilo y hexano fueron purificados por destilación fraccionada. El Mg en virutas se trató con una solución de HCl 2,5M para eliminar la capa de óxido, se lavó con agua destilada para eliminar residuos de MgCl₂, luego con acetona para eliminar residuos de agua y por último se secó en plancha de calentamiento por 2 minutos a 50 °C. El éter etílico anhídrido, éter de petróleo, tetracloruro de carbono y demás reactivos se utilizaron sin previo tratamiento.

Tabla 3. Reactivos utilizados durante la síntesis y fabricación de membranas.

Reactivo	Marca-referencia
4-bromo-1-buteno, 97%	Alfa Aesar, CAS10977
1,2-ciclohexanodiamina	Merck, CAS 1121-22-8
Magnesio (turnings acc. Grignard para síntesis), >99%	Merck-schuchardt, CAS 7439-95-4
Dietil malonato para síntesis, 98%	Merck, CAS 105-53-3
Terbutóxido de potasio para síntesis, 98%	Merck, CAS 865-47-4
N-bromosuccinimida, 99%	Aldrich-ReagentPlu [®] , CAS 128-08-5
Tetrahidrofurano, 99.8%	Merck-EMSURE [®] , CAS 109-99-9
2-nitrofenil octil éter, 99%	Sigma Aldrich, CAS 37682-29-4
Policloruro de vinilo, bajo peso molecular	Aldrich, CAS 9002-86-2

6.3. Síntesis del polímero.

6.3.1. Síntesis malónica para la obtención del ácido 5-hexenoico.

Dentro de una bolsa con atmósfera nitrógeno se adicionó en un balón de 2 bocas 0,345 g de terbutóxido de potasio, un agitador magnético y se colocó un condensador con trampa de cloruro de calcio y un septum al balón. El sistema de reacción se extrajo de la bolsa de atmosfera inerte para adicionar con jeringa de vidrio 30 mL de tetrahidrofurano previamente seco y se puso en agitación a 50 °C en baño de aceite durante 5 minutos. Con jeringa se adicionó 0,48 mL de dietil malonato, se dejó en agitación por 15 minutos para luego adicionar gota a gota con jeringa 0,32 mL de 4-bromo-1-buteno, se aumentó la temperatura a 110 °C durante 3 horas.

Se destiló el solvente obteniéndose un compuesto amarillo aceitoso junto con un sólido blanco al cual se le adicionó lentamente 10 mL de una solución de ácido sulfúrico 0,1M, se transfirió a un embudo de separación y se extrajo con 3 porciones de 4 mL de éter etílico. A la fase orgánica se le adicionaron 3 g de sulfato de sodio anhídrido, se dejó en reposo por 10 minutos y se decantó la fase líquida. Se destiló a presión reducida el solvente obteniéndose un compuesto líquido aceitoso de color amarillo. El producto obtenido se adicionó en un balón de 1 boca junto con 0,4 g de hidróxido de potasio disueltos en 5 mL de agua y se colocó a reflujo por 4 horas con agitación constante

Para la etapa de descarboxilación por calentamiento en medio ácido; el producto anterior se colocó en un balón de fondo plano y se adicionó gota a gota 0,7 mL de ácido sulfúrico al 98% disuelto en 2 mL de agua destilada, se formó un precipitado blanco que se disuelve con agitación. Se colocó a reflujo en baño de aceite por 3 horas con agitación y finalmente se adicionó la solución acuosa obtenida a un embudo de separación para extraer con 3 porciones de 5 mL de éter etílico, se eliminó el solvente por destilación a presión reducida obteniéndose un líquido amarillo.

Para monitorear cada paso de la reacción, se realizó cromatografía de capa fina con una relación de solventes 80:20 de éter de petróleo/acetato de etilo.

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

0,9 g de Mg en virutas previamente activado se adicionó a un balón de dos bocas de 50 mL 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 sublimara el yodo para luego adicionar 10 mL de éter etílico anhídrido, seguidamente, se adicionó gota a gota 2 mL de 4-bromo-1-buteno; la solución inicialmente quedó de color amarillo, se dejó a reflujo en baño de aceite y con agitación constante durante 1 hora. Se retiró el calentamiento para 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 hasta obtener un sólido. Se retiró el sistema de burbujeo de CO₂, se filtró al vacío el producto obtenido para separar los residuos de Mg y se lavó el filtrado con 3 porciones de 30 mL de agua. El líquido obtenido de la filtración se transfirió a un embudo de separación, se adicionó lentamente 1,2 mL de ácido sulfúrico diluido en 10 mL de agua, se agitó y se extrajo con 4 porciones de 5 mL de éter etílico. Se destiló a presión reducida el solvente obteniéndose un 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.

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

En un balón de fondo plano de 50 mL se adicionó 0,69 g de ácido 4-pentenóico, 1,23 g de NBS y 9 mL de tetracloruro de carbono. Luego se adicionó lentamente 71 mg 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. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se filtró a vacío el residuo sólido y se lavó con éter etílico frío para luego, destilar a presión reducida la fase líquida y obtener un producto líquido viscoso marrón oscuro. Al producto obtenido se le adicionó 5 mL de hexano y se calentó en plancha de calentamiento hasta observar solubilización. Se extrajo la fase líquida y al residuo sólido se le realizaron 4 lavados más con 5 mL de hexano en ebullición. Finalmente, se destiló a presión reducida el hexano, se solubilizó el producto obtenido en éter etílico y se lavó con 3 porciones de 5 mL 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.

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

En un balón de fondo plano de 50 mL se adicionaron 0,95 g de ácido-3-bromo-4-pentenoico y 0,74 g de KOH disuelto en 12 mL de agua destilada. El balón se conectó a un condensador, se dejó reaccionar por 72 h a una temperatura de 45 °C con agitación constante y en baño de aceite. Una vez terminado el tiempo de reacción, se adicionó 0,8 mL de ácido sulfúrico disuelto

en 10 mL de agua, se transfirió la solución resultante a un embudo de separación y se adicionó 5 mL de acetato de etilo con 2 mL de éter etílico. Se separó la fase orgánica y a la fase acuosa se le realizan dos extracciones más con 5 mL de una mezcla de acetato de etilo y éter etílico en una relación 3:2. A la fase orgánica recolectada se le adicionó 3 g de sulfato de sodio anhídrido, se dejó en reposo por 5 minutos y se decantó el líquido. Finalmente se destiló a presión reducida y a 25 °C el solvente obteniéndose un líquido viscoso de 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.

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

En un balón de fondo redondo de 25 mL se adicionaron 0,54 g de ácido-3-hidroxi-4-pentenoico, 200 µL de tolueno y 37,1 mg de peróxido de benzoilo. Se conectó el balón a un condensador junto con un septum al otro extremo de la columna, se purgó el sistema con nitrógeno por 2 minutos, se colocó a reflujo por 2 h bajo atmosfera de nitrógeno, agitación constante y en baño de aceite a 80 °C. Una vez terminado el tiempo de reacción, se le adicionó 25 mL de agua en ebullición, se agitó y se decantó rápidamente la fase acuosa. Se repitió 3 veces el lavado obteniéndose un sólido marrón oscuro, se disolvió el producto en 6 mL de THF, se adicionó 3 g de sulfato de sodio anhídrido, se dejó en reposo por 5 minutos y se decantó el líquido para finalmente evaporar el solvente.

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

6.3.6. Funcionalización del polímero con 1,2-diaminociclohexano

En un balón de 25 mL de fondo redondo se adicionó 0,27 g de polímero disuelto en 3 mL de THF, se conectó el balón a un condensador con un septum al otro extremo de la columna y se purgó el sistema con nitrógeno por 3 minutos. Con jeringa se adicionó 300 µL de cloruro de tionilo a través del septum y se colocó el balón en baño de aceite a 40 °C por 45 minutos, con agitación constante y bajo atmosfera de nitrógeno. En un erlenmeyer de 25 mL se adicionó 106 µL de 1,2-diaminociclohexano disuelto en 1 mL de THF y en baño de hielo con agitación constante, el cloruro de acilo obtenido se extrajo con jeringa y se adicionó lentamente sobre la diamina. Después de 20 minutos de reacción, se adicionó 0,12 g de KOH disueltos en 10 mL de agua. La solución obtenida se adicionó en un embudo de separación y se extrajo el producto con 3 porciones de 5 mL de una mezcla de THF y éter etílico en una relación 1:1. A la fase orgánica se le adicionó 3 g de sulfato de sodio anhídrido, se dejó en reposo por 5 minutos, se filtró a vacío y a la fase orgánica se le elimina el solvente obteniéndose finalmente un compuesto de color marrón altamente viscoso.

6.4. Fabricación de la membrana.

Se prepararon membranas de diferente concentración del polímero sintetizado (12-40%) y diferente espesor de membrana. Todos los experimentos realizados que involucren el uso de membranas se hicieron por duplicado y se promediaron los resultados.

En un vaso de 5 mL se preparó una solución de polímero sintetizado al 4,1% (p/v) en THF (solución A) agitando por 2 minutos hasta observar una disolución homogénea. En otro vaso de 5 mL se preparó una solución en THF de PVC de bajo peso molecular al 3,75%, NPOE al 5,35% y en algunos experimentos TPB-Na al 0,375% (solución B) mezclando por 3 minutos hasta no observar sólidos.

Las soluciones A y B se mezclaron, la solución resultante se adicionó en un recipiente circular con un radio de 2,75 cm evitando que se generaran burbujas en la superficie y se dejó en reposo por 24 h para la eliminación de solvente. Se cortaron y extrajeron membranas circulares con un radio de 1,05 cm para ser colocadas como separador entre dos celdas cúbicas con uniones cilíndricas especialmente diseñadas para este propósito. El espesor de la membrana se midió con un pie de rey y para controlar el grosor con el fin de obtener espesores iguales en los duplicados se trabajó con moldes idénticos y volúmenes de las soluciones iguales.

6.5. Determinación de transporte de protones a diferentes rangos de pH y determinación de estabilidad de la membrana.

Para determinar si el material presenta la capacidad de transportar protones a diferentes valores de pH, se colocó la membrana en medio de la conexión de dos celdas cúbicas con volumen de 85,2 cm³. Se ajustó con un o-ring la conexión y alrededor de las celdas con bandas elásticas para evitar fugas de líquido entre las dos celdas o fuera de ellas. Se adicionaron en cada celda 75 mL de una solución de KNO₃ 0,1M preparado con agua desionizada (agua con conductividad de 0,055 mS*cm⁻¹), en algunos experimentos se adicionó MES 0,05 M como buffer en una de las celdas. 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 llevó el pH de cada solución a un valor de 6,0, se midió el potencial de membrana con agitación constante cada 5 segundos. Cada 20 minutos se varió el pH en una unidad hasta llegar a un valor de pH de 1,0.

En la determinación de estabilidad de la membrana a diferentes valores de pH, se prepararon en viales de 5 mL soluciones con pH de 1 hasta 6, se introdujeron membranas de 1 cm² y se dejaron en reposo por 48 h. Se extrajeron las membranas, se secaron y se obtuvieron los espectros IR de cada una.

6.6. Determinación tiempo de transporte y selectividad, composición, espesor y ciclos de uso de la membrana.

6.6.1. Evaluación de tiempo de transporte de un ion metálico entre dos soluciones a través de la membrana y determinación selectividad de la membrana hacia Cu^{2+} , Pb^{2+} y Au^{3+} .

Para la evaluación de la selectividad de la membrana polimérica y tiempo de transporte de un ion metálico, se prepararon membranas con composición de 20%_{polimero}-47%_{PVC}-30%_{NPOE}-3%_{TPB-Na} y de 20%_{polimero}-47%_{PVC}-33%_{NPOE}

Para la determinación de selectividad, la membrana se colocó en medio de dos celdas (descripción del proceso en la sección 5.5), se preparó una solución de Au^{3+} como ácido cloroáurico a una concentración $1,3 \times 10^{-4}$ M, Cu^{2+} como cloruro de cobre 1×10^{-4} M, Pb^{2+} como nitrato plomo 1×10^{-4} M y KNO_3 0.1M ajustando el pH a 4.0 con KOH. Se adicionó 70 mL de la solución de oro en una de las celdas (SD) y en la segunda celda 70 mL de una solución de KNO_3 0.1M con pH igual a 4.0 (SA). Se mantuvo en agitación constante y se extrajeron alícuotas de 5.0 mL al inicio del proceso y después de 96 h para determinar la concentración de cada ion metálico por la técnica de absorción atómica.

Para la evaluación de tiempo de transporte, se preparó una solución de Au^{3+} como ácido cloroáurico 5×10^{-4} M, y KNO_3 0.1 M ajustando el pH a 4.0 con KOH. Se adicionó 70 mL de la solución de oro en una de las celdas (SD) y en la segunda celda 70 mL de una solución de KNO_3 0.1 M (SA) con pH igual a 4.0. Se adicionó un magneto en cada celda, se mantuvo agitación constante y se extrajeron alícuotas de 2.0 mL cada 12 horas hasta completar 72 horas y se determinó la concentración de Au^{3+} en cada muestra por espectrofotometría de absorción atómica.

6.6.2. Variación de la composición, espesor y vida útil de la membrana para la extracción de Au^{3+} .

Se prepararon membranas variando el contenido de polímero entre 12-40%, PVC 30-60% y NPOE 0-38%. Para evaluar el espesor, se prepararon membranas con composición de 20%_{polimero}-47%_{PVC}-33%_{NPOE} y se varió su espesor entre 0,05 mm y 0,2 mm.

En los experimentos de composición y espesor las membranas se colocaron en medio de dos celdas, se preparó una solución que contiene Au^{3+} como $[\text{AuCl}_4]^-$ 1×10^{-4} M y KNO_3 0,1 M ajustando el pH a 4.0 con KOH (SD). Se adicionó 70 mL de la solución de oro en una de las celdas y en la segunda celda 70 mL de una solución de KNO_3 0,1 M (SA) con pH igual a 4,0, se mantuvo agitación constante, se extrajeron alícuotas de 2,0 mL al inicio del proceso y al final de la extracción (después de 96 h en los experimentos de espesor y 48 h para experimentos de composición) para determinar la concentración de Au^{3+} por espectrofotometría de absorción atómica.

Para evaluar el número de ciclos, las membranas se sometieron a varios ciclos de extracción con soluciones de Au^{3+} como ácido cloroáurico $1,4 \times 10^{-4}$ M, con una duración de 48 h de cada ciclo y evaluando la concentración final por espectrofotometría de absorción atómica. Para regenerar la membrana, se sumergió por una hora y en agitación constante en 10 mL de una solución que contiene $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0,05 M y KNO_3 0,1 M.

6.7. Estudio de la membrana en procesos de sorción de iones metálicos.

Se agregó en un recipiente plástico 40 mL, solución de Au^{3+} como ácido cloroáurico (con pH ajustado a 4.0) en concentraciones de 20, 36, 50 y 100 ppm junto con 25 mg de membrana con un espesor de 0,1 mm y una composición de 30% polímero-40%PVC-30%NPOE. Las soluciones se mantuvieron en agitación constante y se extrajeron alícuotas (2.0 mL para la solución de concentración de 20 ppm y un 1.0 mL para las concentraciones de 36, 50 y 100 ppm) en los valores de tiempo de 0, 0,08, 0,27, 0,5, 1, 3,4, 7,6 y 25 horas tomando como tiempo cero el momento en que se adicionó la membrana a la solución. La concentración de cada alícuota se evaluó mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Para determinar el efecto de la cantidad de adsorbente en la extracción, en recipientes plásticos se adicionó 4.1, 8, 15, 25 y 40 mg de membrana y 20 mL de una solución de Au^{3+} como ácido cloroáurico a una concentración de 50 ppm. Se mantuvo agitación constante y se tomaron alícuotas de 2.0 mL después de 20 h para evaluar la concentración de oro mediante espectrofotometría de absorción atómica.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se describen y analizan los resultados de las etapas sintéticas de los intermediarios requeridos para obtener el monómero **1** (figura 4), con el cual, se fabricó una membrana polimérica selectiva de iones metálicos. Se incluye la caracterización realizada para los intermediarios y el polímero por espectroscopia infrarroja (IR), espectrometría de masas (MS), resonancia magnética nuclear (RMN) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). Como parte fundamental de este trabajo, se discuten los resultados obtenidos sobre la determinación de selectividad de la membrana polimérica fabricada y la eficiencia del proceso de extracción.

7.1. Trabajo sintético

7.1.1. Análisis espectroscópico.

7.1.1.1. Producto de síntesis malónica

Malonato alquilado con 4-bromo-1-buteno. Líquido viscoso, color amarillo: **IR** (λ cm^{-1}) 1730 (C=O_{st}), 1225 (C-O_{st}), 3079 (C-H_{st}), 1542 (C=C_{st}). **Producto final de síntesis malónica.** Líquido viscoso amarillo: **IR** (λ cm^{-1}) 1708 (C=O_{st}), 1451 (C-O_{st}), 1252 (C-O_{st}), 2400-3100 (-OH_{st}), 913 (-OH_d), 1186 (CH₂-OH_d), 2916 (CH₂ _{st,asym}), 2848 (CH₂ _{st,sym}), 1462 (C-H_d).

7.1.1.2. Ácido 4-pentenoico.

Líquido, color amarillo claro: **IR** (λ cm^{-1}) 2400-3100 (-OH_{st}), 1709 (C=O_{st}), 1415 (C-H_d), 1257 (C-O_{st}), 910 (-OH_d), 1641 (C=C_{st}), 3079 (C=C-H_{st}), 933 (C=C-H_d), 2978 (CH₂ _{st,asym}), 2926 (CH₂ _{st,sym}), 1415 (C-H_d). **MS-IE** (m/z) 100,06 (C₅H₈O₂⁺ [M⁺]), 82,07 (C₅H₆O₁⁺), 55,11 (C₄H₇⁺_{bp}), 41,09 (C₃H₅⁺). **RMN ¹H** (400 MHz, THF, δ ppm) 8,3 (-OH_s), 5,8 (H-4_m), 5 (H-5_d), 2,43 (H-2_t), 2,37 (H-3_{dt}). **RMN ¹³C** (400 MHz, THF, δ ppm) 178 (-OH), 33 (C-2), 28,6 (C-3), 136 (C-4), 116 (C-5).

7.1.1.3. Ácido 3-hidroxi-4pentenoico/ácido 2,4-pentadienoico.

Líquido viscoso, color naranja: **IR** (λ cm^{-1}) 3489 (CH₂-OH_{st}), 1709 (C=O_{st}), 2400-3100 (-OH_{st}), 1260 (C-O_{st}), 914 (-OH_d), 1640 (C=C_{st}), 1043 (CH₂-OH_d), 1414 (C-H_d). **MS-ES** (m/z) 115,97 (C₅H₈O₃⁺ [M⁺]), 114,97 (C₅H₇O₃⁺), 97,97 (C₅H₆O₂⁺ [M⁺]).

7.1.1.4. Polimerización de Ácido 3-hidroxi-4pentenoico/ácido 2,4-pentadienoico.

Líquido altamente viscoso, color marrón oscuro: **IR** (λ cm^{-1}) 3400 (CH₂-OH_{st}), 1715 (C=O_{st}), 2350-3100 (-OH_{st}), 1283 (C-O_{st}), 911 (-OH_d), 1640 (C=C_{st}), 1025 (CH₂-OH_d), 2927 (CH₂ _{st,asym}), 2867 (CH₂ _{st,sym}), 1450 (C-H_d).

7.1.1.5. Poli (ácido-3-hidroxi-4-pentenoico).

Líquido altamente viscoso, color marrón oscuro: **IR** (λ cm^{-1}) 3450 (CH₂-OH_{st}), 1705 (C=O_{st}), 2300-3100 (-OH_{st}), 1258 (C-O_{st}), 914 (-OH_d), 1065 (CH₂-OH_d), 2917 (CH₂ _{st,asym}), 2849 (CH₂ _{st,sym}), 1451 (C-H_d). **MS-ES** (m/z) 1359, 1584, 2035, 2451, 3038, 3464, 3553, 3916, 3967.

7.1.1.6. Poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida).

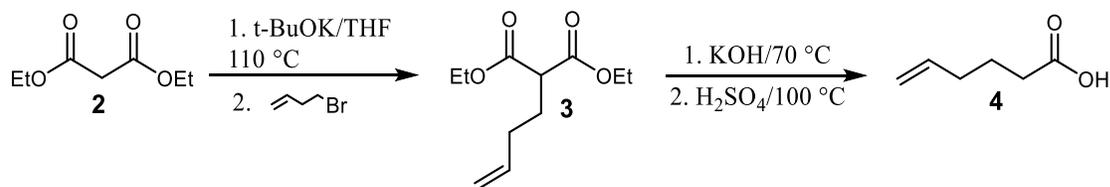
Líquido altamente viscoso, color marrón: **IR** (λ cm^{-1}) 3070-3700 (N-H,_{st}), 3400 (CH₂-OH,_{st}), 1651 (C=O,_{st}), 1601 (-NH,_d), 1274 (-NH,_d), 3284 (-NH₂,_{st}), 3347 (-NH₂,_{st}), 1590 (-NH₂,_d), 1070 (C-N,_d), 2928 (CH₂ _{st,asym}), 2857 (CH₂ _{st,sym}), 1447 (-CH₂,_{sc}), 718 (-CH₂,_{sw}). **MS-ES** (m/z) 1226, 2128, 3385, 3508, 3996. **RMN ¹H** (400 MHz, THF, δ ppm) 5,8 (-OH,_s), 8,56 (Amida-N-H,_s), 1,28 (H-1,_t), 1,15 (N-H,_s), 3,6 (H-3,_q), 2,28 (H-7,_q), 3,3 (H-6, _q). **RMN ¹³C** (400 MHz, THF, δ ppm) 170 (C-5), 70,85 (C-3), 60,81 (C-6), 56,06 (C-7), 45,90 (C-2), 37,15 (C-4), 36,13 (C-8), 29,03 (C-1), 25,08 (C-1), 24,35 (C-10), 23,41 (C-9).

7.1.2. Síntesis del ácido 5-hexenoico y ácido-4-pentenoico.

En la primera etapa de síntesis, se decidió sintetizar un ácido carboxílico con un doble enlace terminal para así, funcionalizar y polimerizar la molécula resultante por mecanismos y metodologías establecidas en la literatura. Con el objetivo de determinar la ruta más conveniente en cuestión de rendimiento y facilidad en el proceso experimental, se estudiaron dos de los mecanismos más comunes para la obtención de ácidos carboxílicos, síntesis malónica y a partir de un reactivo de Grignard.

En el dietil malonato (**2**), hay hidrógenos ácidos en la posición alfa de los dos grupos carbonilo de los ésteres, lo que permite, con una base fuerte como el *tert*-butoxido de potasio ser extraídos y así generar un buen nucleófilo capaz de reaccionar con el 4-bromo-1-buteno. Una vez obtenido el compuesto **3**, se realizó una saponificación con KOH para la eliminación de los grupos ésteres y una posterior descarboxilación por calentamiento y en medio ácido para obtener el ácido carboxílico **4**.

El rendimiento de la reacción hasta el compuesto **3** es de 32% sin tener en cuenta que por cromatografía de capa fina se observan dos productos (ver anexos: A1.1) siendo el malonato dialquilado el producto más probable, debido a que en la posición alfa del dietil malonato se encuentran dos hidrógenos ácidos que pueden ser extraídos por el alcóxido y reaccionar el carbono alfa con dos moléculas de haluro de alquilo. Aunque se controló la relación estequiométrica entre el dietil malonato, haluro de alquilo y *tert*-butoxido de potasio, el segundo producto siguió estando presente. Sin embargo, se considera que la formación de un malonato dialquilado no resultaría un problema significativo para la formación del polímero deseado en cuestión de alterar la selectividad en la extracción de iones metálicos.

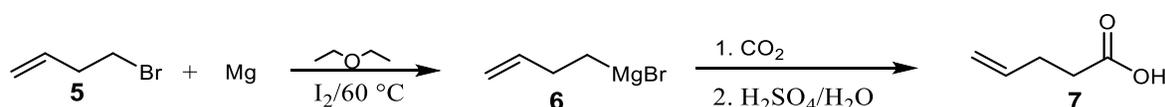


Esquema 12. Síntesis del ácido-5-hexenoico.

La figura 5 muestra el espectro IR del producto **3**. Se observan bandas de absorción características de un éster insaturado, por el estiramiento del C=O a 1730 cm^{-1} y el estiramiento C-O característico de un éster a 1225 cm^{-1} . Además, se encuentra a 3079 cm^{-1} el estiramiento de C-H de un doble enlace terminal, 1542 cm^{-1} el estiramiento de C=C demostrando que el dietil

malonato reaccionó con 4-bromo-1-buteno. El espectro IR del compuesto final (figura 6) muestra a 1708 cm^{-1} el estiramiento de $\text{C}=\text{O}$ de un carboxilo, 1451 y 1252 cm^{-1} estiramiento de $\text{C}-\text{O}$ del carboxilo y entre 3100 y 2400 cm^{-1} la banda de estiramiento del OH del carboxilo. A 1640 y 3180 cm^{-1} no se encuentran las bandas características de un doble enlace terminal o vinilo, pero si se encuentra una banda estiramiento característica de un alcohol a 3500 cm^{-1} , en consecuencia, el producto 4 no fue obtenido por esta metodología.

La síntesis del ácido-4-pentenoico (**7**) se realizó utilizando Mg previamente activado, 4-bromo-1-buteno (**5**), un cristal de yodo y éter etílico anhídrido como solvente de reacción para obtener el respectivo reactivo de Grignard (**6**). La adición de un cristal de yodo y su posterior sublimación sobre las virutas de Mg elimina residuos de MgO de la superficie, permitiendo que el haluro de alquilo y el Mg reaccione de forma efectiva⁶²



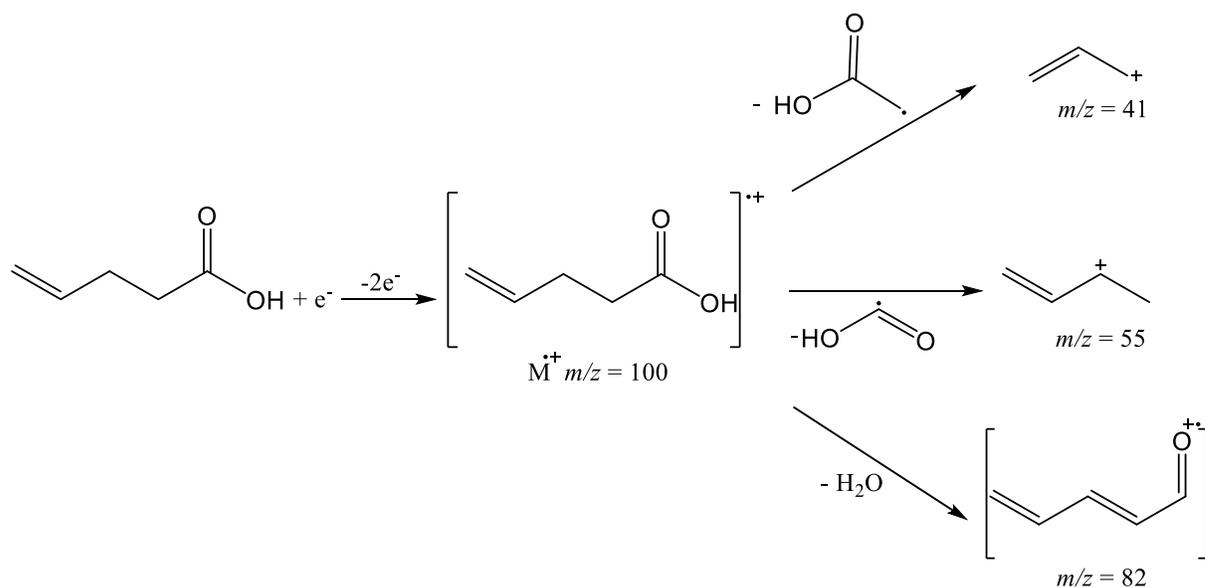
Esquema 13. Síntesis del ácido-4-pentenoico.

En el compuesto **6**, el enlace entre el carbono y el metal es muy polar, lo que le otorga una alta capacidad de reacción hacia compuestos con átomos de carbono polarizados positivamente (como grupos carbonilo)⁶³, en este caso el dióxido de carbono debido a que **6** puede actuar como carbanión altamente reactivo, generando un nuevo enlace $\text{C}-\text{C}$ para formar un ácido carboxílico (**7**).

El rendimiento de la reacción fue del 50%, valor que es aceptable de acuerdo a las condiciones con las que se elaboró. La placa de cromatografía de capa fina (ver Anexos: A1.2) mostró la formación de 1 producto, pero debido a la dificultad de mantener condiciones totalmente anhídridas durante la reacción se pueden formar productos colaterales no deseados, en este caso un alqueno (1-buteno) por la reacción de **6** con agua. Además, es posible que la reacción de **5** con el Mg no se realice en un 100%, situación que no pudo ser evaluada por cromatografía de capa fina debido a la muy baja estabilidad del reactivo de Grignard.

La caracterización del ácido carboxílico (**7**) realizada por espectroscopia IR (figura 7) mostró una banda amplia y característica de estiramiento del OH del carboxilo entre 3100 y 2400 cm^{-1} , a 1709 cm^{-1} estiramiento de $\text{C}=\text{O}$, en 1257 cm^{-1} el estiramiento de $\text{C}-\text{O}$ del grupo carboxilo y a 910 cm^{-1} la deformación del OH . Claramente se observan bandas características de un doble enlace terminal a 1641 cm^{-1} del estiramiento del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$), a 3079 y 993 cm^{-1} el estiramiento y deformación respectivamente de $\text{C}-\text{H}$ de un doble enlace terminal.

El espectro MS (figura 8) obtenido con ionización por impacto electrónico (IE), muestra un pico de ion molecular de $m/z=100$, el cual es el peso molecular del compuesto **7**. En las fragmentaciones de la molécula, se observa la pérdida de una molécula de agua dejando un fragmento con $m/z=82$ permitido por la posibilidad de formar dobles enlaces conjugados que a la vez estabilizan la carga del ion por resonancia en este fragmento.



Esquema 14. Fragmentaciones obtenidas en el espectro MS del compuesto **7**.

El pico base tiene un $m/z=55$, posiblemente debido al rompimiento del enlace entre el carbono 1 y 2, dejando el radical libre en el carbono 1 que se estabiliza por resonancia entre los dos oxígenos presentes en este fragmento. En el fragmento con $m/z=55$ puede haber un reordenamiento que permita dejar la carga en la posición alílica donde es mucho más estable el ion, justificándose así la mayor abundancia de este fragmento con respecto a los otros generados. Los dobles enlaces favorecen la rotura en la posición alílica debido a la formación de un ion estable, es por ello que se observa un fragmento con $m/z=41$ por la rotura del enlace entre el carbono 2 y 3.

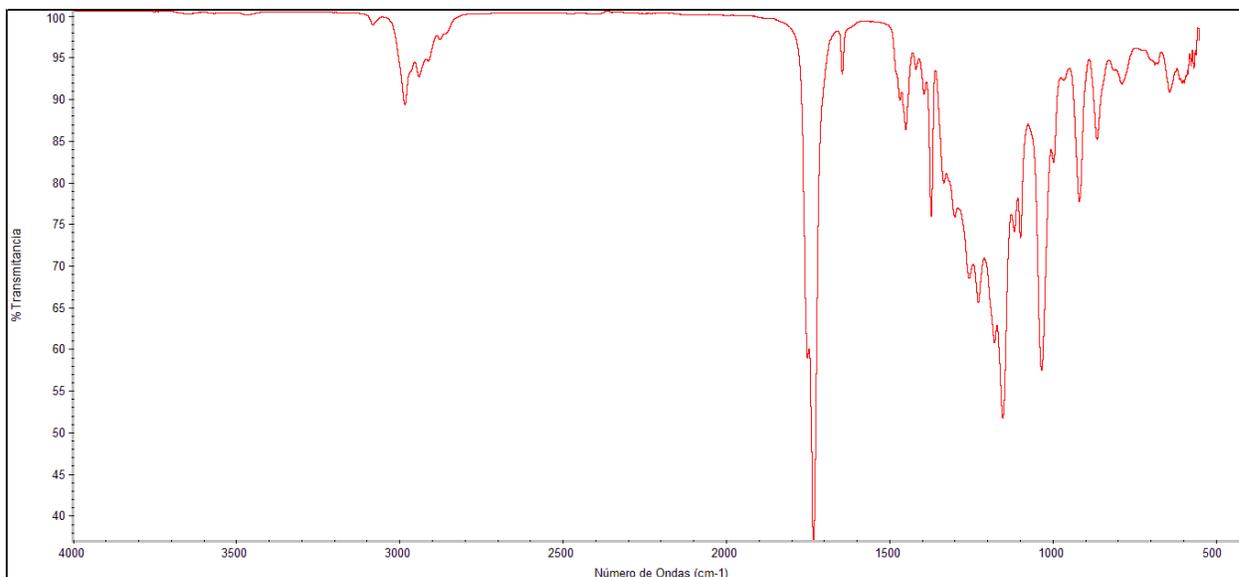


Figura 5. Espectro IR del malonato alquilado (**3**).

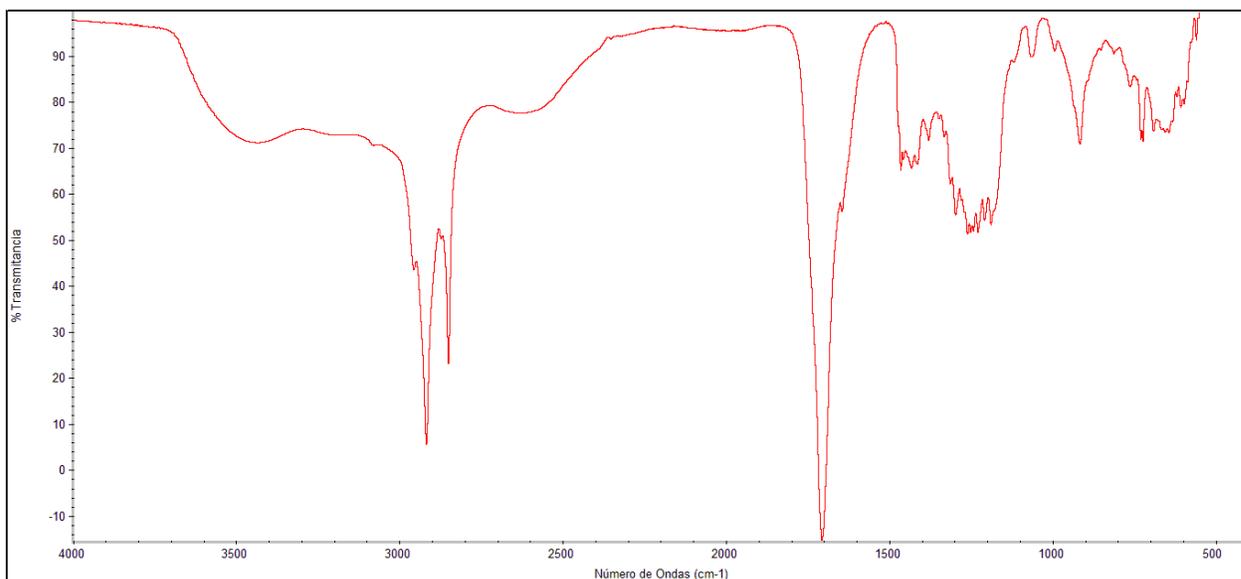


Figura 6. Espectro IR del producto final de la síntesis malónica.

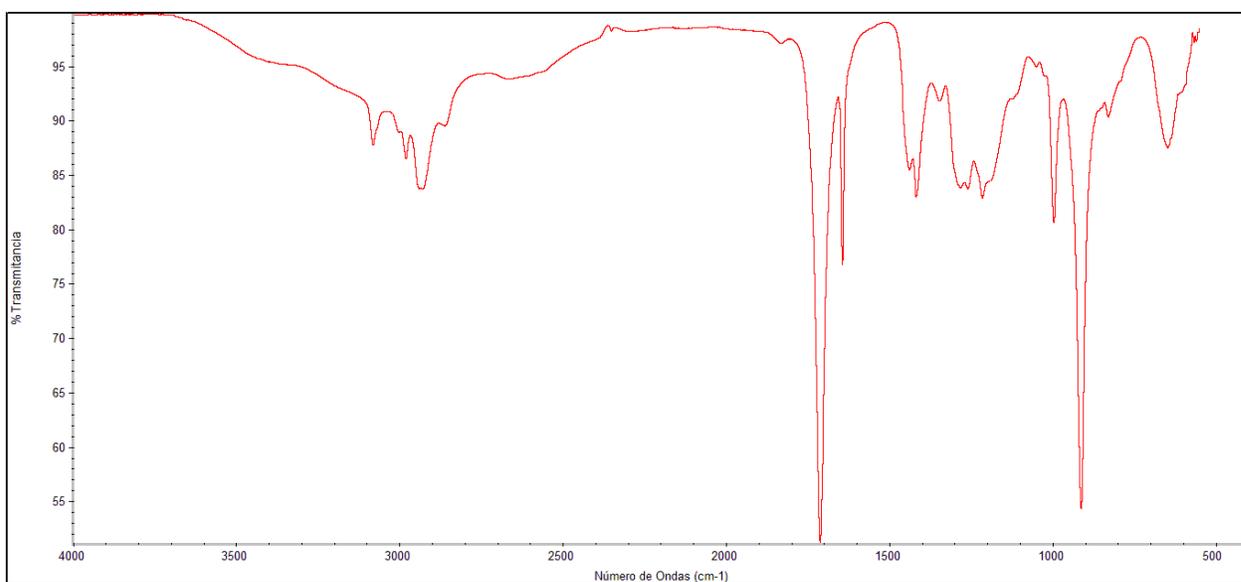


Figura 7. Espectro IR del ácido-4-pentenoico (**7**).

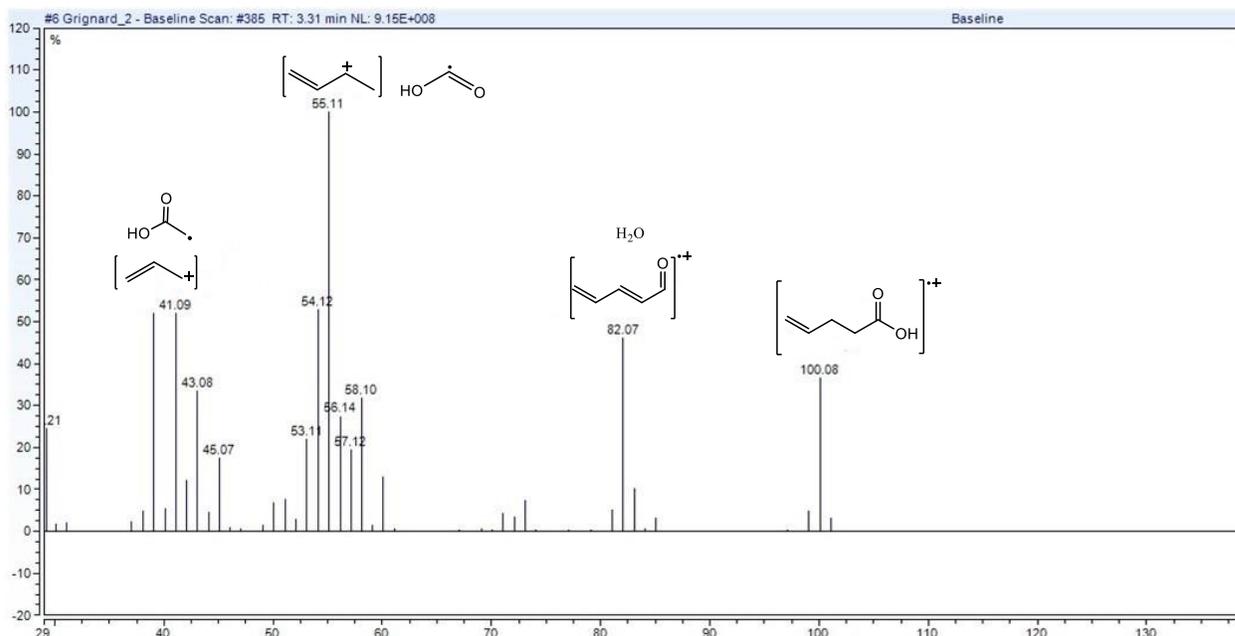


Figura 8. Espectro MS del ácido-4-pentenoico (**7**).

El producto **7** caracterizado por RMN ^1H (Figura 10), mostró un singulete a campo bajo (8,3 ppm) correspondiente al hidrógeno del grupo carboxilo. Se observan señales de los protones vinílicos H-4 y H-5 desplazados a 5,8 y 5 ppm respectivamente, en la cual, la señal de H-4 es un multiplete debido a la presencia del doble enlace terminal, los protones de los metilenos H-2 y H-3 mostraron señales a campo alto con multiplicidad de un triplete y un doblete de triplete respectivamente, este último su multiplicidad singular se debe al grupo vinilo.

En los espectros RMN ^{13}C y DEPT (figura 9), se confirma la presencia carbonilo por la señal a 178 ppm la cual desaparece en DEPT por ser un carbono sin hidrógenos enlazados a este. A campo alto se encuentran los carbonos de metilenos C-2 y C-3 a 33 y 28,6 ppm respectivamente, a 136 y 116 ppm se encuentra C-4 y C-5 respectivamente debido al desapantallamiento provocado por el doble enlace sobre estos carbonos y en DEPT se confirma que C-4 es un carbono enlazado a un solo hidrógeno al no invertirse la señal, mientras que las otras señales se invierten por tratarse de grupos metilenos (C-2 y C-3) y un carbono de un doble enlace terminal (C-5).

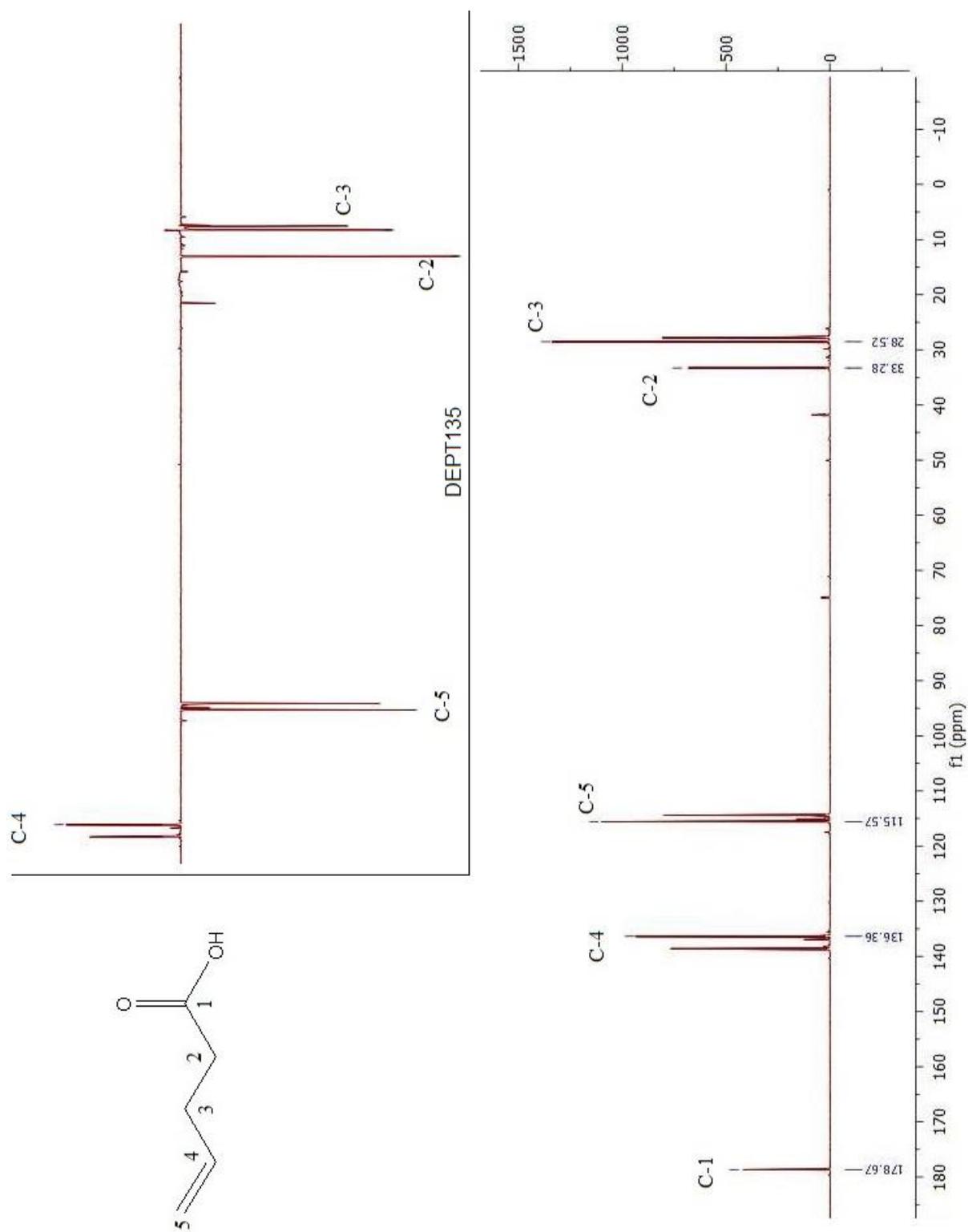


Figura 9. Espectro RMN ^{13}C y DEPT135 del ácido-4-pentenoico (7).

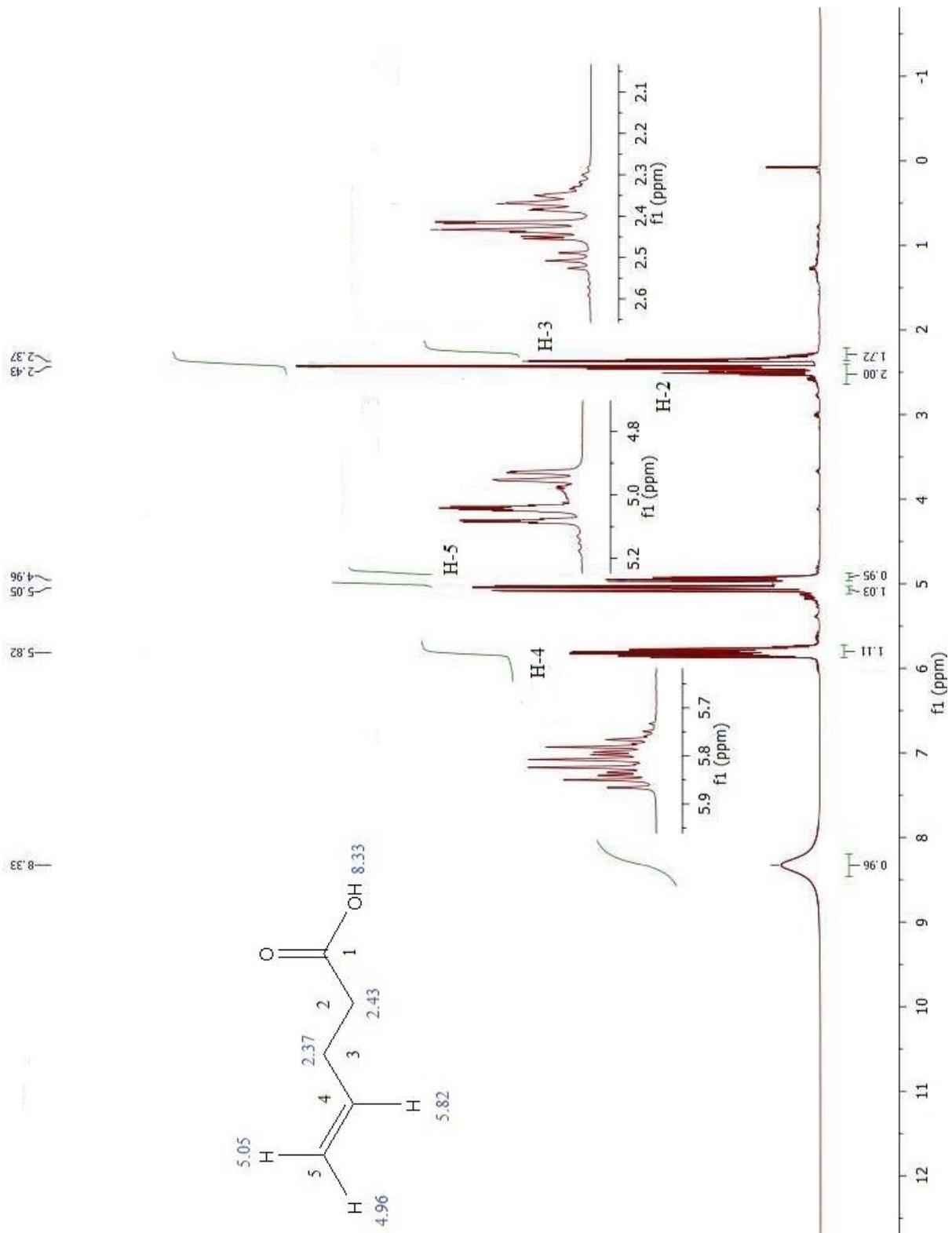


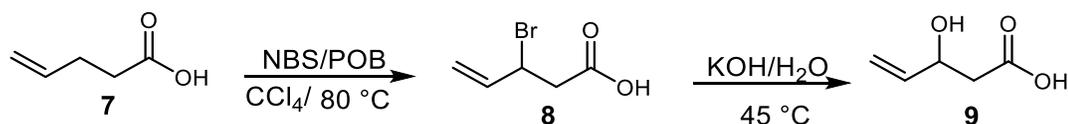
Figura 10. Espectro RMN ^1H del ácido-4-pentenoico (7).

Con la metodología de síntesis malónica no fue posible obtener el compuesto **4**, la etapa de descarboxilación llevada a cabo con ácido sulfúrico y agua conllevan a la hidratación del doble enlace terminal. Como opción alternativa para poder tener el producto deseado sin afectar al doble enlace se encuentra la descarboxilación de Krapcho⁶⁴, aunque podrían generarse otros problemas de degradación por el uso de disolventes de alto punto de ebullición como DMF o DMS y tiempo de reacción muy prolongado, por tanto, la obtención de **7** a partir de un reactivo de Grignard es más conveniente que la síntesis malónica debido a que se obtiene mayor rendimiento de reacción, menor número de etapas de reacción que a su vez lleva a un tiempo de reacción menor y un procedimiento mucho menos dispendioso. El procedimiento empleando reactivo de Grignard podría ser económicamente más favorable al escalarlo a nivel industrial si se tienen en cuenta estudios como los realizados por *Polizos y O'Brien*⁶⁵ en los que diseñan dispositivos y reactores que permiten la síntesis con flujo continuo usando membranas permeables al CO₂, que mantiene condiciones anhidras y atmosfera inerte durante el proceso permitiendo porcentajes de reacción hasta del 98%.

7.1.3. Síntesis del ácido 3-hidroxi-4-pentenoico.

Para obtener un alcohol en la posición alílica del compuesto **7**, fue necesario realizar una bromación vía radicales libres utilizando NBS y peróxido de benzoilo (POB) como iniciador de la reacción.

La bromación con NBS vía radicalaria permitió obtener el ácido 3-bromo-4-pentenoico (**8**) evitando la bromación por adición al doble enlace. Se ha evidenciado que la reacción de bromación alílica se da en tres etapas vía radicales libres (iniciación, propagación y terminación)⁶⁶ en donde, por disociación homolítica por efecto térmico o fotoquímico de un iniciador de radicales (generalmente un peróxido) reacciona con la NBS o el alqueno para producir radicales libres de propagación, donde está implicada una reacción en cadena de radicales bencilo o succinimidilo con el alqueno y de radicales alilo con NBS para llegar a la etapa de terminación con la posible interacción de dos radicales succinimidilo o hacia la generación de productos más estables como succinimida.



Esquema 15. Síntesis del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.

El compuesto **8** permitió obtener el ácido-3-hidroxi-4-pentenoico (**9**) por medio de una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) utilizando KOH como nucleófilo. El rendimiento de la reacción fue del 65% evidenciándose por cromatografía de capa fina la formación de dos productos (ver Anexos: A1.2), por lo que es posible que durante la reacción se de la competencia de dos mecanismos de reacción en las que se involucra reacciones de eliminación y de sustitución en donde, al tratarse de un haluro secundario, no se pueden obtener condiciones en las que sólo se favorezca la ruta de sustitución en un tiempo de reacción

aceptable, dando la probabilidad de generar dos productos¹⁵. Para tratar de obtener condiciones de reacción viables para la reacción de sustitución S_N2, se llevó a cabo a una temperatura de 45 °C, una alta concentración del nucleófilo y un tiempo de reacción de 72 h. Sin embargo, el producto colateral probablemente por reacción de eliminación (E2) siguió generándose incluso en experimentos a temperatura ambiente.

Por espectroscopia IR se comprobó la formación de un alcohol en el compuesto **9** (figura 11), encontrándose una banda ancha y característica del estiramiento de un grupo alcohol a 3489 cm⁻¹. También se observa a 1709 cm⁻¹ el estiramiento de C=O, entre 3100 y 2400 cm⁻¹ el estiramiento del OH del carboxilo, 1260 cm⁻¹ el estiramiento de C-O del grupo carboxilo y a 914 cm⁻¹ la deformación del OH del carboxilo. Como era de esperarse, se observa a 1640 cm⁻¹ el estiramiento de C=C.

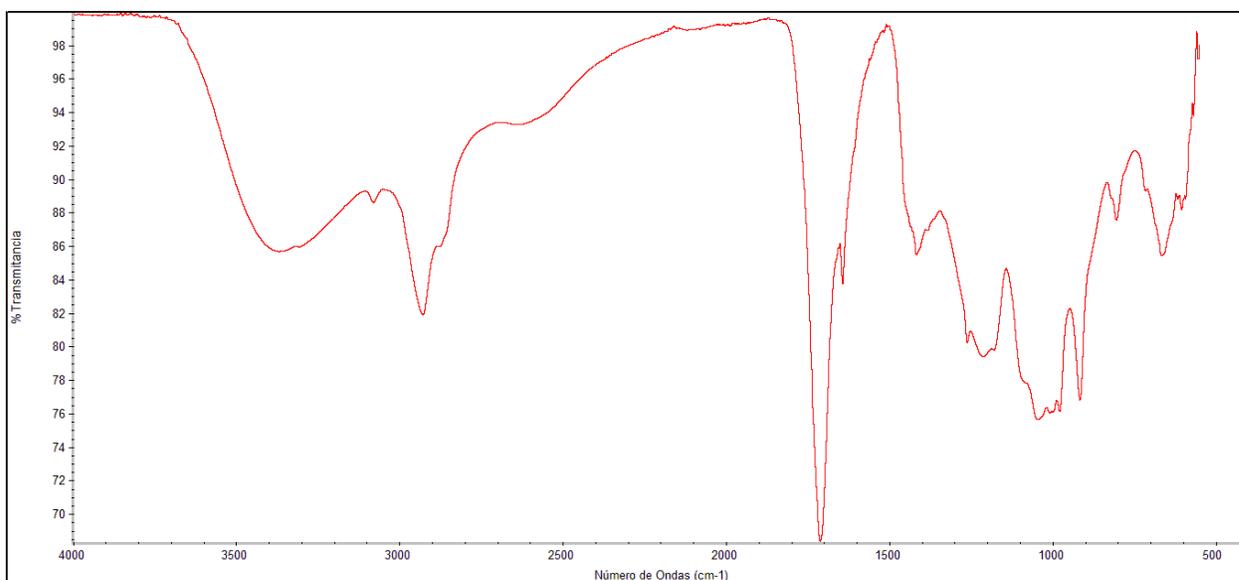


Figura 11. Espectro IR del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico (**9**).

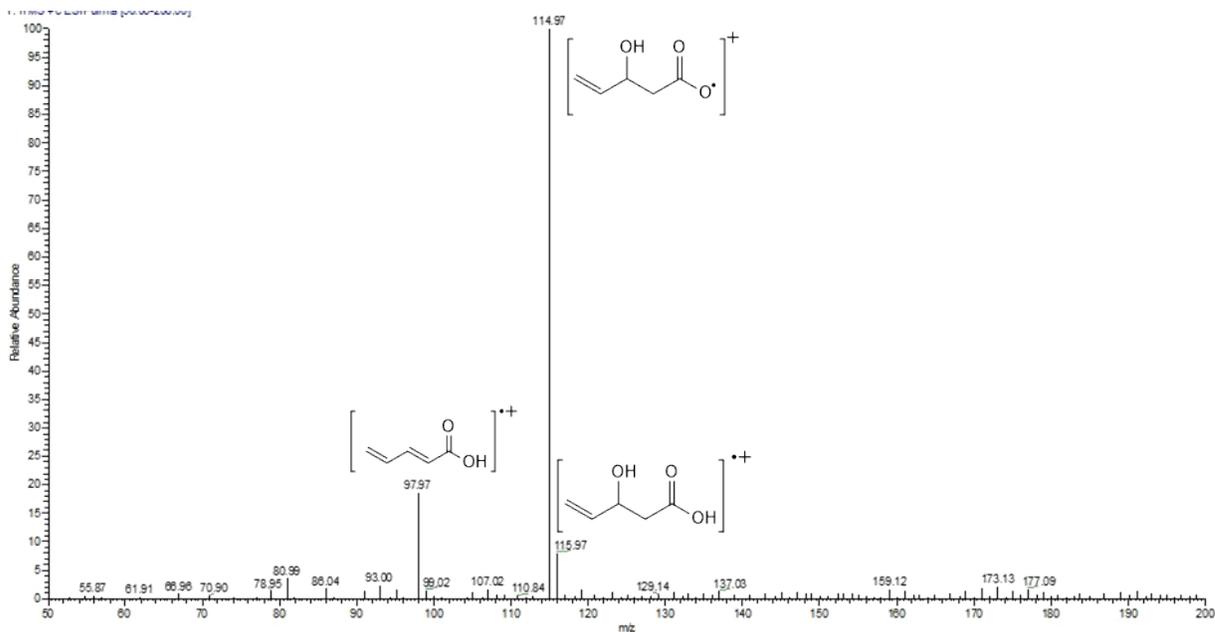
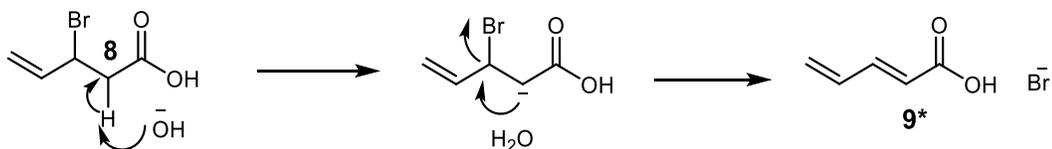


Figura 12. Espectro MS del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.

En el espectro MS (figura 12) obtenido por ionización mediante electrospray (ES) se encuentran dos iones moleculares ($M^+=116$ y $M^+=98$) confirmando la formación de dos productos por las rutas S_N2 y E2. Aunque el objetivo de esta sección experimental era obtener el producto por la vía S_N2 ($pm=116g/mol$), el producto obtenido por E2 ($pm=98g/mol$) no es un inconveniente para obtener el producto planteado en este proyecto (**1**) debido a que el doble enlace formado (**9***) del carbono 2, se puede hidratar en posteriores procedimientos de síntesis obteniendo un alcohol en la posición 2 (esquema 16).

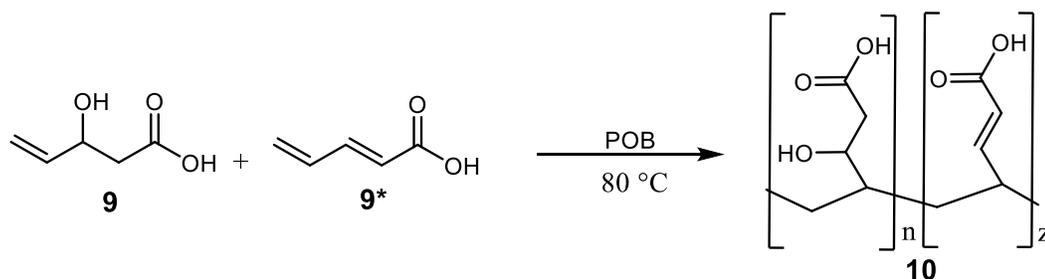


Esquema 16. Mecanismo de eliminación E2 para el ácido-3-bromo-4-pentenoico.

7.1.4. Polimerización del ácido 3-hidroxi-4-pentenoico y ácido 2,4-pentadienoico (**9** y **9***).

El propósito inicial de este trabajo era obtener el compuesto **1** para luego ser polimerizado vía radicalaria a través del doble enlace terminal, no obstante, al llevar a cabo la formación de la amida activando el ácido carboxílico (esquema 9), se generan condiciones en las que se pueden dar reacciones de halogenación sobre el doble enlace, debido a la formación de ácido clorhídrico como subproducto de reacción de formación del cloruro de ácido. Por consiguiente, se consideró más factible polimerizar el compuesto **9** y **9*** para luego llevar a cabo las reacciones de hidratación del doble enlace del carbono 2 (monómero **9***) y la funcionalización posterior del polímero con la amina correspondiente.

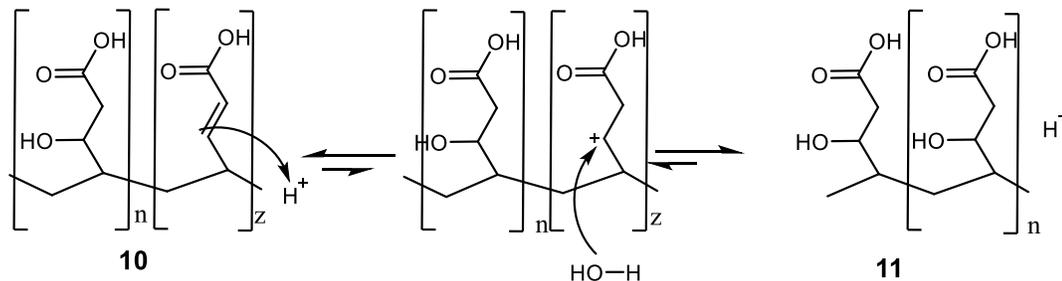
La reacción de polimerización de **9** y **9*** se llevó a cabo utilizando peróxido de benzoilo como iniciador, tolueno como solvente y a 80 °C durante 2 h bajo atmósfera de nitrógeno obteniéndose un producto marrón oscuro de alta viscosidad. El producto obtenido se analizó por espectroscopia IR (figura 13), en donde se encuentran bandas similares al espectro de los monómeros iniciales (figura 11); 3400cm⁻¹ estiramiento del grupo alcohol, 1715 cm⁻¹ estiramiento de C=O, entre 3100 y 2350 cm⁻¹ el estiramiento del OH del carboxilo, 1283 cm⁻¹ el estiramiento de C-O del grupo carboxilo y a 911 cm⁻¹ la deformación del OH del carboxilo, 1640 cm⁻¹ el estiramiento de C-H de un doble enlace, vibración del CH₂ simétrica y asimétrica 2867 y 2927 cm⁻¹ respectivamente.



Esquema 17. Polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico y ácido-3,4-pentadienoico.

El espectro MS obtenido por ionización ES (figura 15) para el polímero obtenido (**11**), revela pesos moleculares altos, con un m/z máximo de 3967 (valor máximo permitido por el equipo m/z=4000).

El doble enlace observado en el espectro IR de la figura 13, sugiere que en el paso anterior se dio la reacción E2 al mismo tiempo que la S_N2 por lo cual, se propone que el producto obtenido es el copolímero **10**. Por ello, se procedió a tratar el compuesto obtenido con una solución al 50% de H₂SO₄ para hidratar el doble enlace (esquema 18) para así, obtener 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 14, en donde se observa que a 1640 cm⁻¹ la banda del doble enlace desaparece.



Esquema 18. Hidratación del doble enlace en el copolímero **10**.

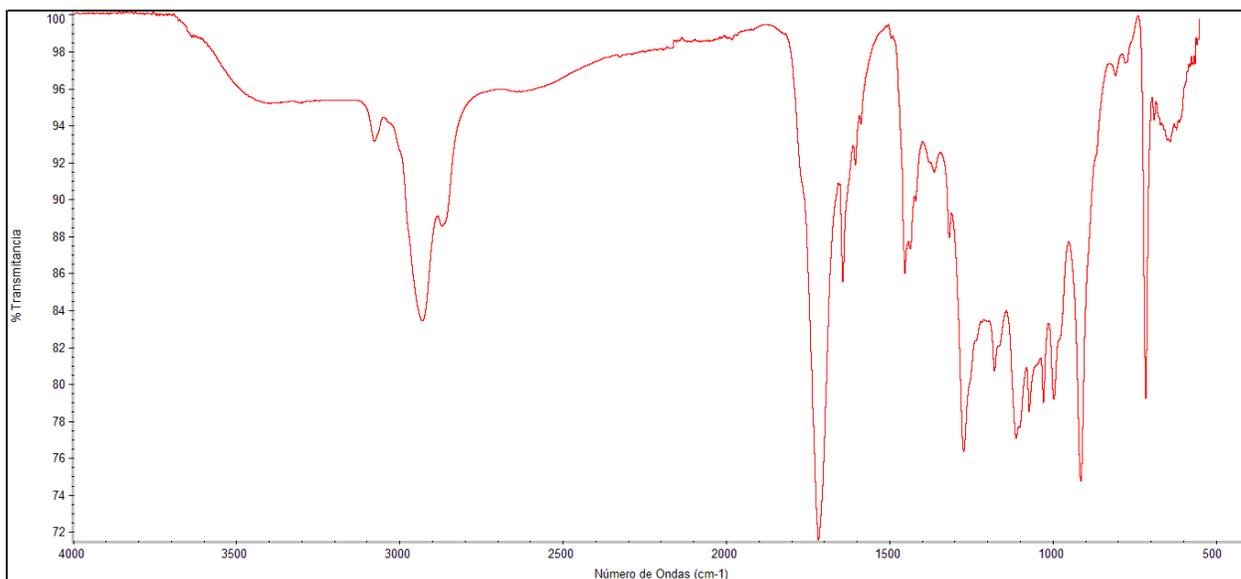


Figura 13. Espectro IR del producto de polimerización de **9** y **9***.

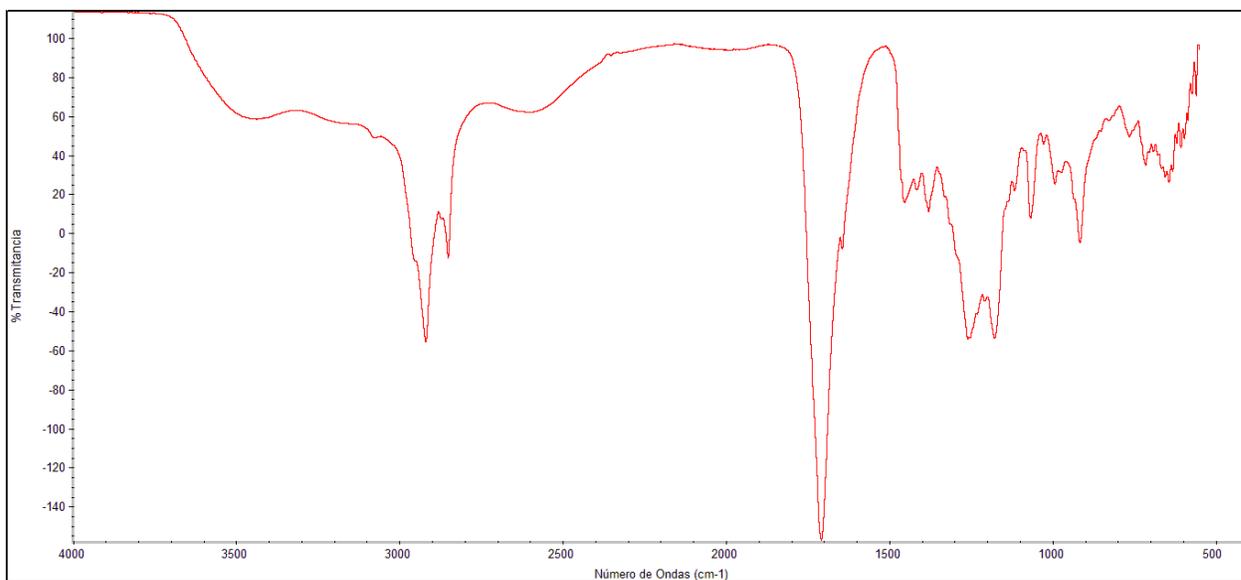


Figura 14. Espectro IR del producto **11**.

POLIMERO 0 (2) #23 RT: 0.49 AV: 1 NL: 5.07E2
T: FTMS + c ESI Full ms [1000.00-4000.00]

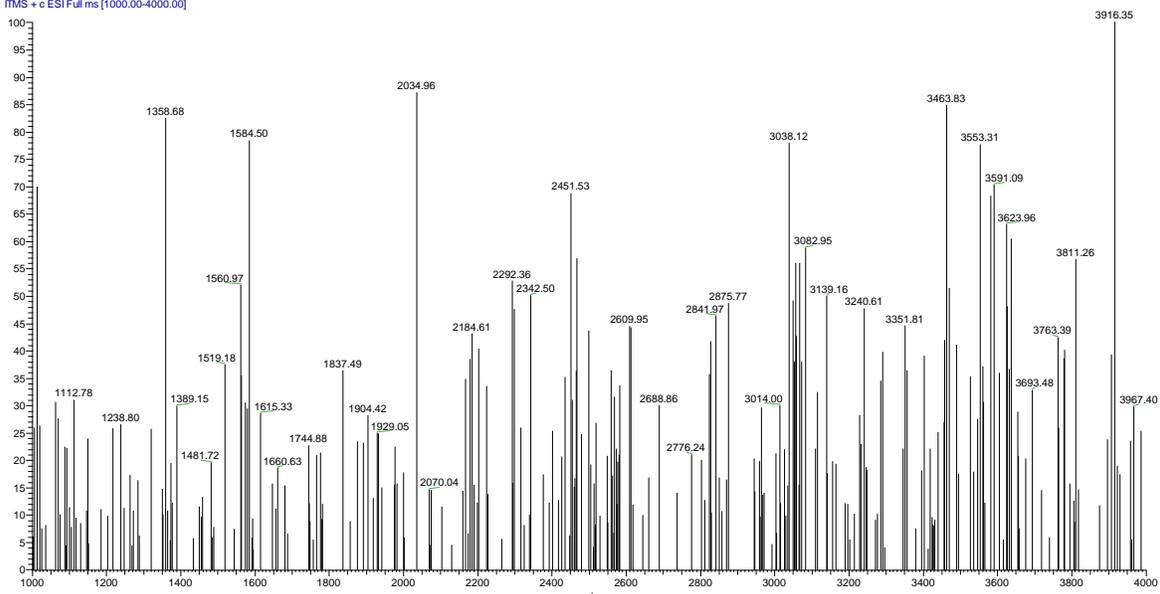
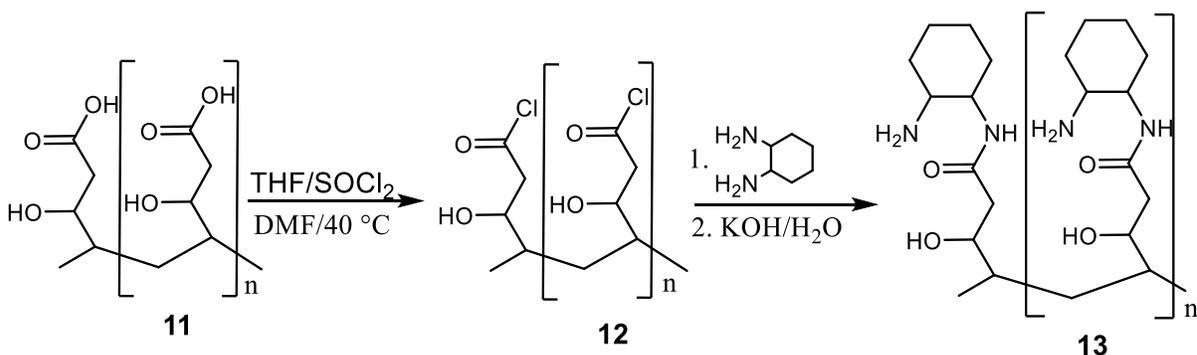


Figura 15. Espectro MS del producto de polimerización del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico.

7.1.5. Formación del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida).

Para la funcionalización del polímero **11** con 1,2-ciclohexanodiamina, fue necesario activar el ácido carboxílico formando un cloruro de ácido adaptándose a la metodología para la síntesis de N,N-dietil-*m*-toluamida de acuerdo a *Durst*⁶⁷ donde, se utilizó DMF como catalizador con un tiempo de reacción de 45 minutos para la formación del cloruro de ácido y 15 minutos para síntesis de la amida utilizando una relación estequiométrica de cloruro de ácido y 1,2-ciclohexanodiamina adicionando gota a gota el cloruro de ácido sobre la amina, garantizando la formación de una sola amida y quedando un grupo amino en cada unidad monomérica.



Esquema 19. Funcionalización del polímero **11** con 1,2-ciclohexanodiamina

El espectro IR de **13** (figura 16) muestra entre 3070 y 3700 cm^{-1} el posible estiramiento N-H de una amida secundaria donde también se encuentra la banda del grupo -OH del alcohol, en 1651 cm^{-1} el estiramiento C=O de una amida posiblemente secundaria, a 1601 y 1274 cm^{-1} la

deformación de -NH de una posible amida secundaria. Para una amina primaria se observan dos bandas de estiramiento características; una a 3347 cm^{-1} y otra a 3284 cm^{-1} . En 1580 cm^{-1} se observa una banda muy cercana a la banda de 1601 cm^{-1} la cual, se puede atribuir a la deformación de una amina primaria, entre 1070 y 1084 cm^{-1} se puede encontrar la deformación de C-N de una amina. En 2857 y 2928 cm^{-1} se observa un aumento considerable de estas bandas características de la vibración simétrica y asimétrica respectivamente de los grupos CH_2 debido a la presencia del ciclohexano presente en la diamina con la cual se funcionalizó el polímero, en 1447 cm^{-1} se encuentra el movimiento en forma de tijera de los grupos $-\text{CH}_2$ y a 718 cm^{-1} se observa una banda de intensidad media debida al balanceo de cadena de al menos 4 grupos $-\text{CH}_2$.

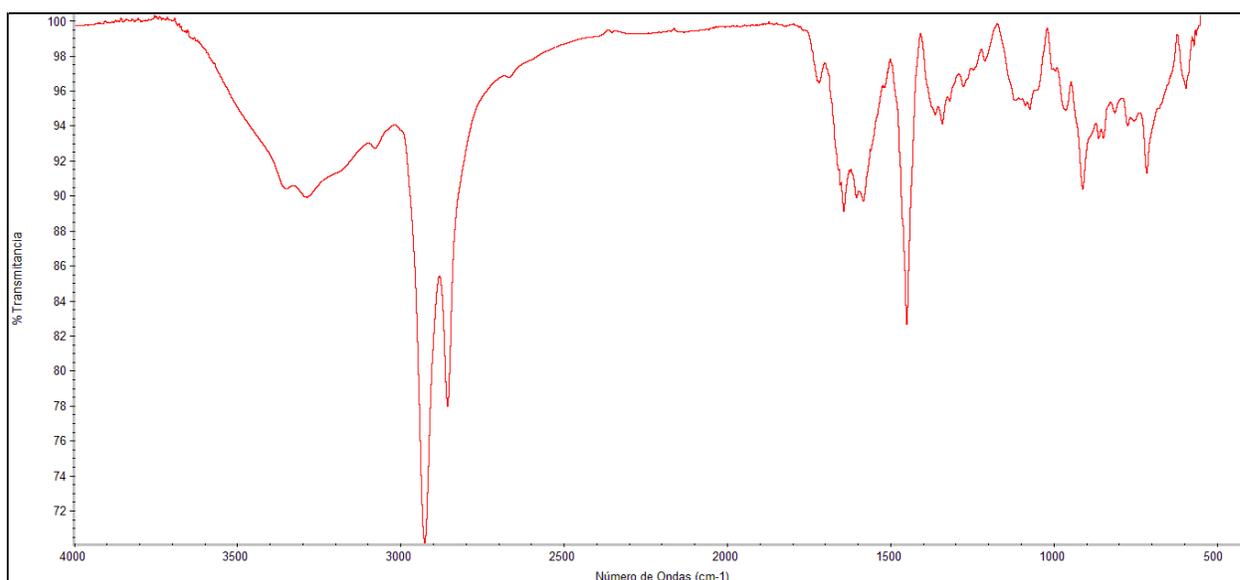


Figura 16. Espectro IR del polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.

En el espectro MS obtenido con ionización ES (figura 17), se observa también valores masas altos al igual que en el espectro MS del polímero sin funcionalizar con 1,2-ciclohexanodiamina, encontrándose un valor máximo (por limitación del instrumento) de $m/z=3996$.

El espectro RMN ^1H (figura 18) revela dos señales desplazadas a campo bajo en 5,8 y 8,56 ppm correspondientes a los protones del grupo hidroxilo y amida respectivamente, se observa un triplete a campo alto cercano a un singulete entre 1,15 y 1,20 ppm, el triplete puede corresponder a los hidrógenos H-1 y el singulete puede corresponder a los hidrógenos de la amina. Por otra parte, se observa un cuartete a 3,6 ppm perteneciente al hidrógeno del carbono donde está ubicado el grupo hidroxilo (H-3) y otros dos cuartetos en 2,8 y 3,3 que pueden ser evidencia de los carbonos del ciclohexano a los cuales, están enlazados al grupo amino y amida respectivamente. Para investigaciones futuras relacionadas con este trabajo, se debe considerar realizar un RMN ^1H bidimensional para obtener una caracterización completa del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxi pentanamida).

En el espectro RMN ^{13}C y DEPT (figura 19) se evidencia la presencia de los grupos CH_2 (C-1, C-4 y del ciclohexano) a campo alto que se invierten sus señales en el DEPT. Se observa a campo bajo el carbono del carbonilo de la amida (C-5) a 170 ppm el cual, desaparece en el DEPT. Se confirma que C-2, C-3, C-6 y C-7 son grupos CH, donde C-3 es el carbono donde se ha unido el grupo hidroxilo, C-6 es del carbono del ciclohexano unido al grupo amida y C-7 donde se encuentra la amina, confirmando que la reacción de formación de una amida a partir del polímero del ácido-3-hidroxi-4-pentenoico con 1,2-ciclohexanodiamina fue exitosa.

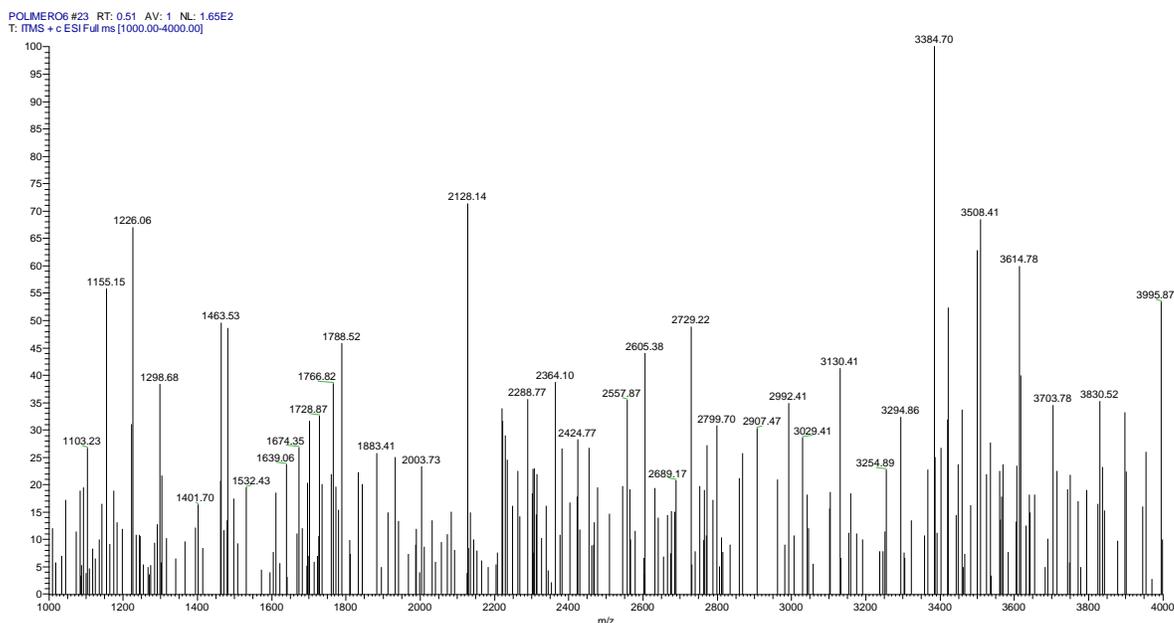


Figura 17. Espectro MS polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.

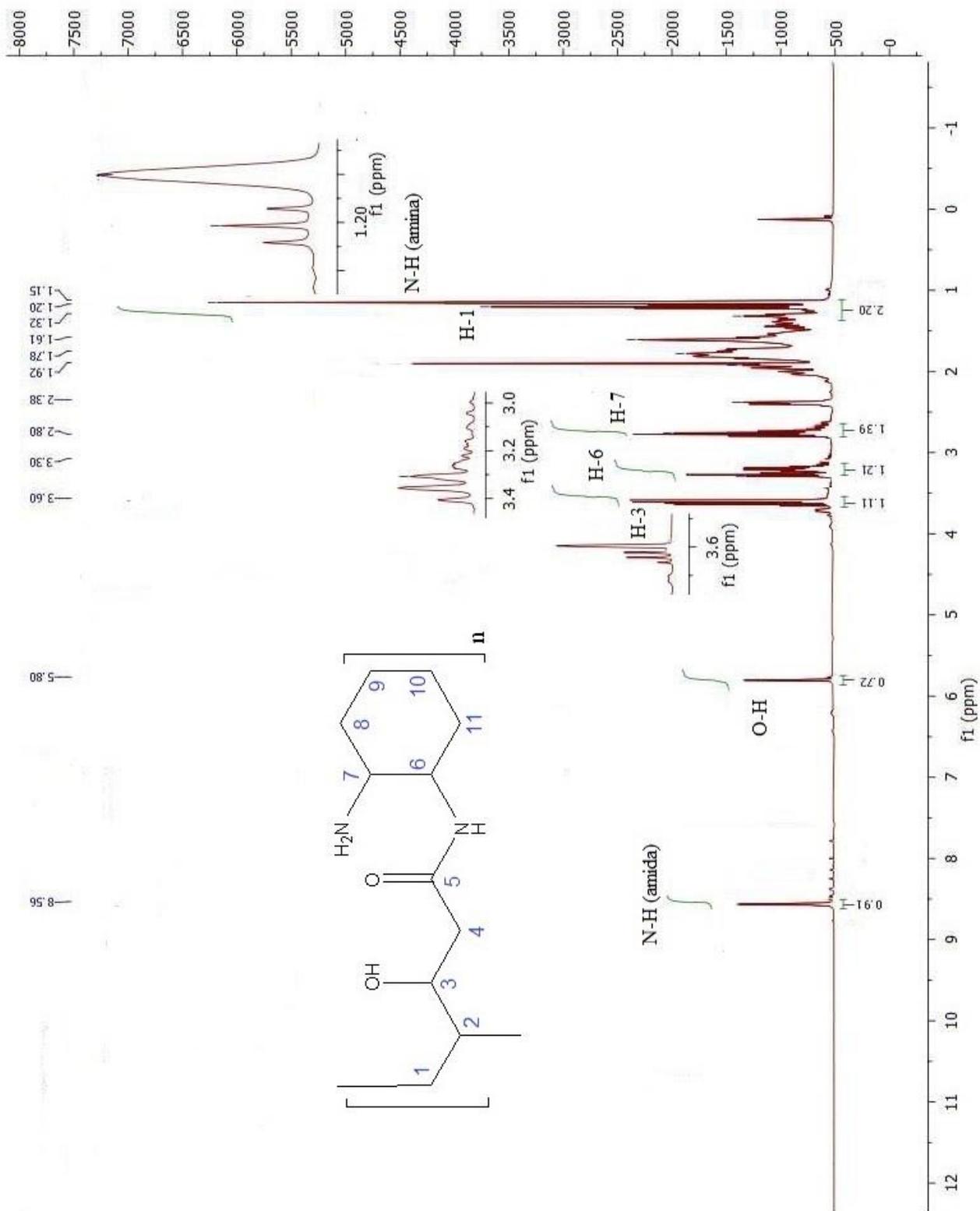


Figura 18. Espectro RMN ^1H polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.

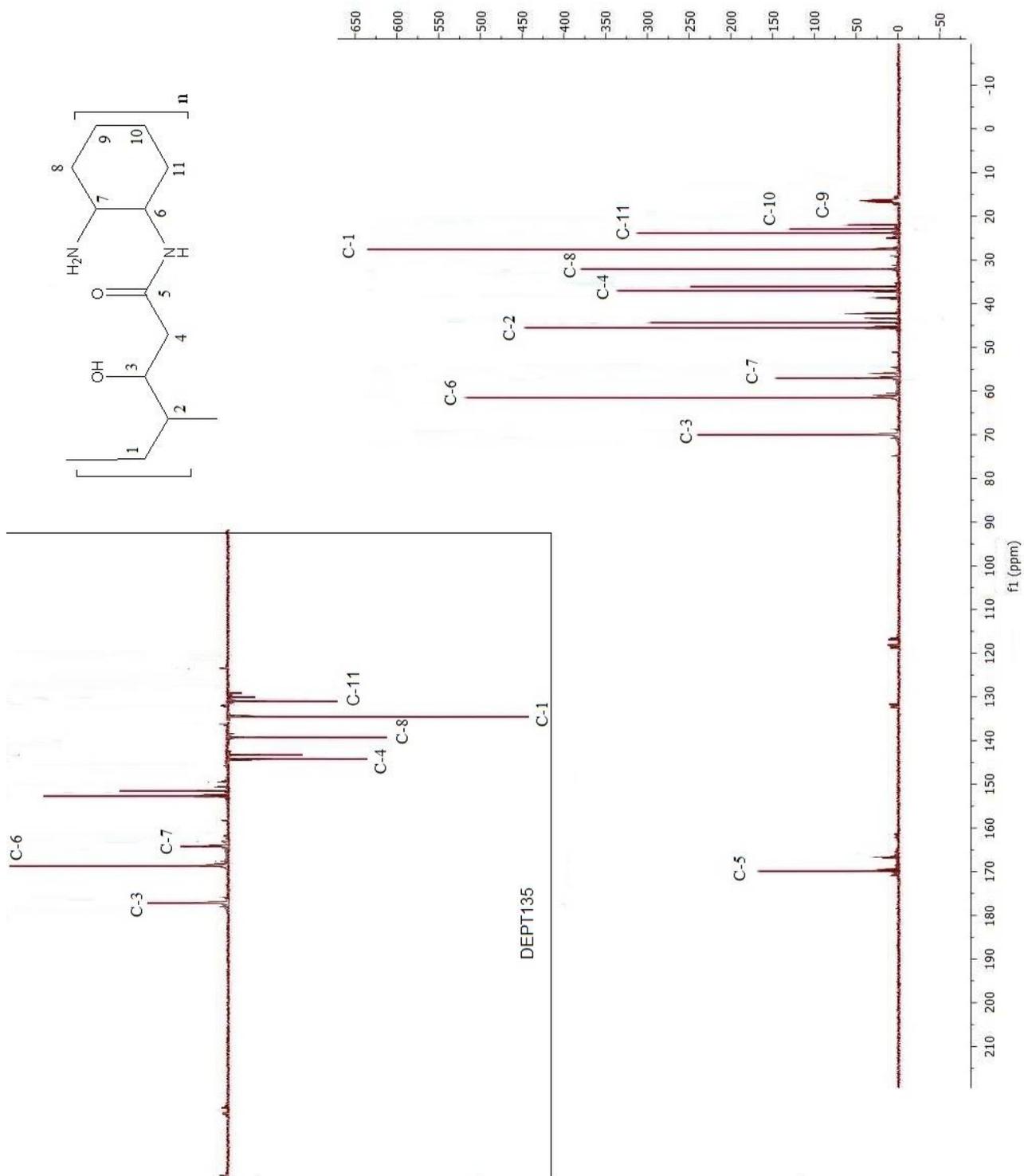


Figura 19. Espectro RMN ^{13}C y DEPT polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.

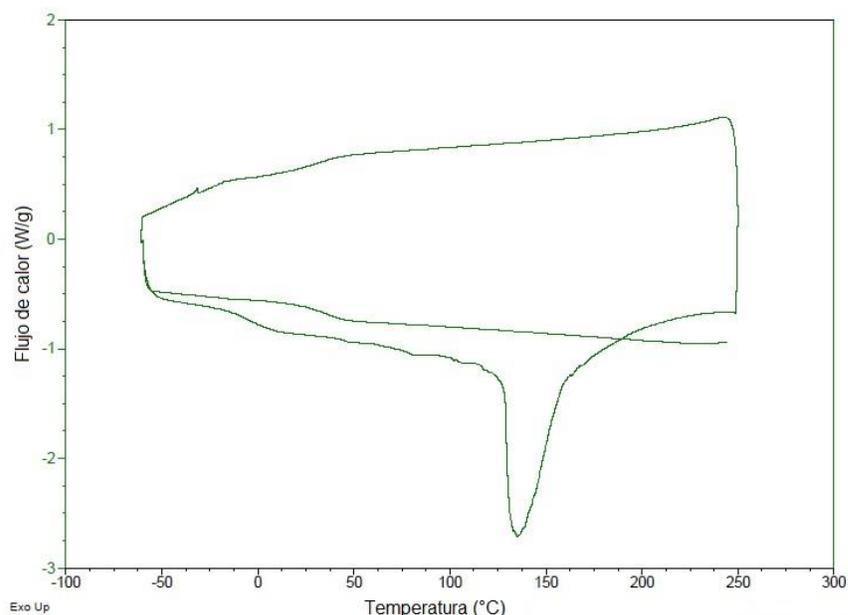


Figura 20. DSC del polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina.

En la caracterización del polímero obtenido por calorimetría de barrido diferencial (DSC), se observa una transición vítrea a 0 °C (T_g), un proceso endotérmico correspondiente al punto de fusión a 138°C (T_m) posiblemente de la fase semicristalina del polímero y finalmente, se observa que durante el segundo ciclo no se presenta el proceso de fusión de la fase semicristalina probablemente por la degradación del polímero por efecto del aumento de la temperatura.

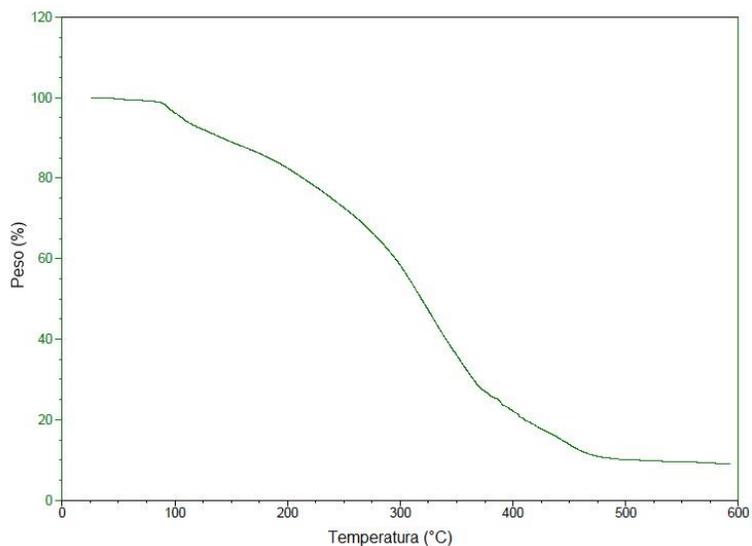


Figura 21. TGA del polímero funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina

Por análisis termogravimétrico (TGA), se logró determinar que efectivamente el polímero se degrada con el aumento de la temperatura a partir de los 100°C, observándose una pérdida

gradual de masa hasta llegar a un valor final del 10% de peso cuando se alcanza una temperatura cercana a 500°C.

Como análisis final de la caracterización del polímero, por cromatografía líquida de alta resolución con columna de exclusión molecular se intentó determinar el peso molecular del polímero y aunque el espectro MS obtenido por ionización ES confirma la presencia de un polímero, no se pudo determinar su peso molecular. La razón de este comportamiento se estudiará en otro trabajo sugiriendo también, el uso de espectroscopía de masa de desorción/ionización por láser asistida por matriz (MALDI) para determinar el peso molecular del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida).

7.2. Fabricación de membranas.

Las membranas utilizadas en los diferentes experimentos realizados en este trabajo se fabricaron mezclando poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) con PVC como material para mejorar las propiedades mecánicas, NPOE como plastificante y en algunos experimentos TPB-Na como sal intercambiadora. Los componentes se disolvieron y mezclaron en THF en las proporciones mostradas en la tabla 4, se adicionaron en un molde y se dejaron en reposo por 24 h hasta que se evaporara el solvente quedando una película fácil de extraer del molde y de cortar al tamaño deseado para su uso. El espesor de cada membrana se midió utilizando un pie de rey.

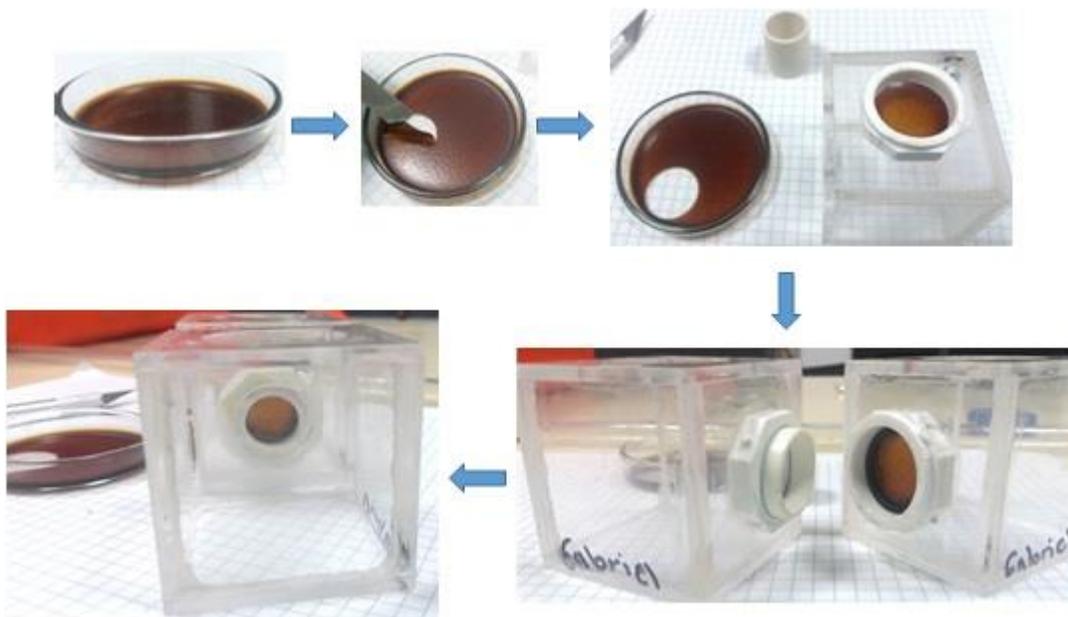


Figura 22. Imagen de la membrana formada e instalada en las celdas de trabajo.

Tabla 4. Composición de las membranas preparadas.

% Polímero	% PVC	% NPOE	% TPB-Na
12	50	38	0
20	47	30	3
20	47	33	0
30	40	30	0
40	30	30	0
40	60	0	0

Se variaron parámetros de espesor y composición de la membrana para evaluar su efecto en la extracción de metales.

7.3. Estudio de transporte protónico en la membrana polimérica y estabilidad a pH ácidos.

Con el fin de determinar si la membrana es capaz de transportar iones H^+ , se empleó un sistema de dos celdas de 100 mL cada una, separadas por la membrana sintetizada. Un electrodo de referencia de Calomel fue instalado a cada lado de la membrana. Una de las celdas fue llenada con solución de KNO_3 0,1 M a pH 7,0 (solución donadora) y la otra con una solución de KNO_3 0,1M y MES 0,05M (solución aceptora). Se determinó el potencial de membrana, realizando mediciones cada 5 segundos durante 20 minutos. Luego de los 20 minutos, el pH de la solución se varió hasta pH 6,0 mediante la adición de HCl y se continuó con la medición del potencial durante otros 20 minutos. El mismo procedimiento se repitió hasta pH 1,0 en la solución donadora. Se encontró una clara tendencia del aumento rápido del potencial de membrana seguida de una disminución gradual del potencial durante los 20 minutos de medición (figura 23). Los resultados manifiestan que el potencial de membrana aumenta drásticamente por la diferencia de actividad de iones H^+ producida por la disminución en una unidad de pH en la celda donadora. Se observa luego una disminución gradual del potencial, lo cual puede atribuirse al transporte de iones H^+ a través de la membrana hacia la solución aceptora, tendiendo a igualarse la concentración en las dos soluciones (tendencia al equilibrio).

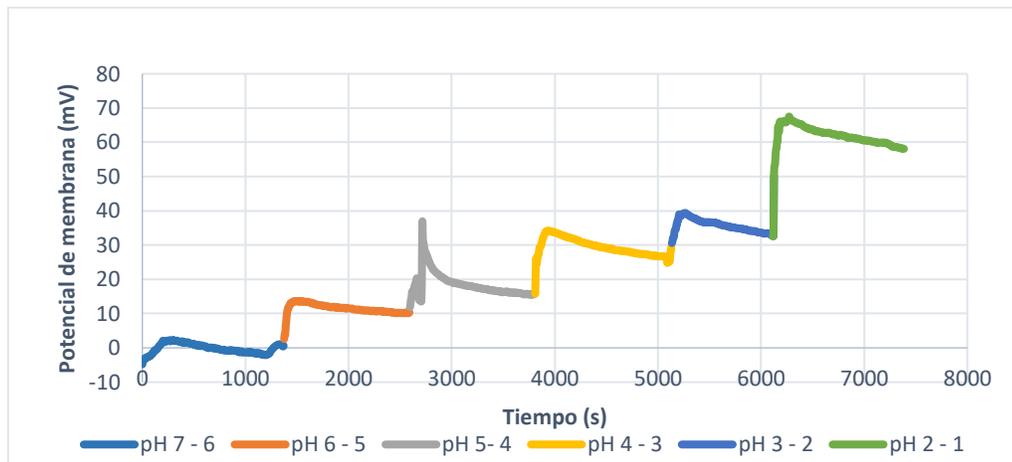


Figura 23. Determinación de potencial de membrana variando el pH una unidad cada 20 minutos.

Con el fin de tener una mejor observación de la tendencia del potencial de membrana debida a la adición de ácido, se realizó otro experimento omitiendo la adición de MES en la SA y en el que se ajustó el pH a 6 en la SA y SD, seguido de una disminución inmediata de 6 a 1 del pH en la SD, observando la tendencia del potencial con respecto al tiempo. En la figura 24, se presenta el resultado que muestra que durante 4 h el potencial de membrana disminuyó paulatinamente por el transporte protónico de la SD a la SA.

Como era de esperarse, los valores de pH también cambiaron tanto en la solución aceptora como donadora. En la SD, el valor de pH aumentó de 1,0 a 1,1, y de 1 a 1,2 para experimentos de la figura 23 y 24 respectivamente. En la SA, el pH disminuyó de 7,0 a 6,1 y de 6,0 a 4,9 para los experimentos de la figura 23 y 24 respectivamente comprobando el transporte de protones desde la SD a la SA.

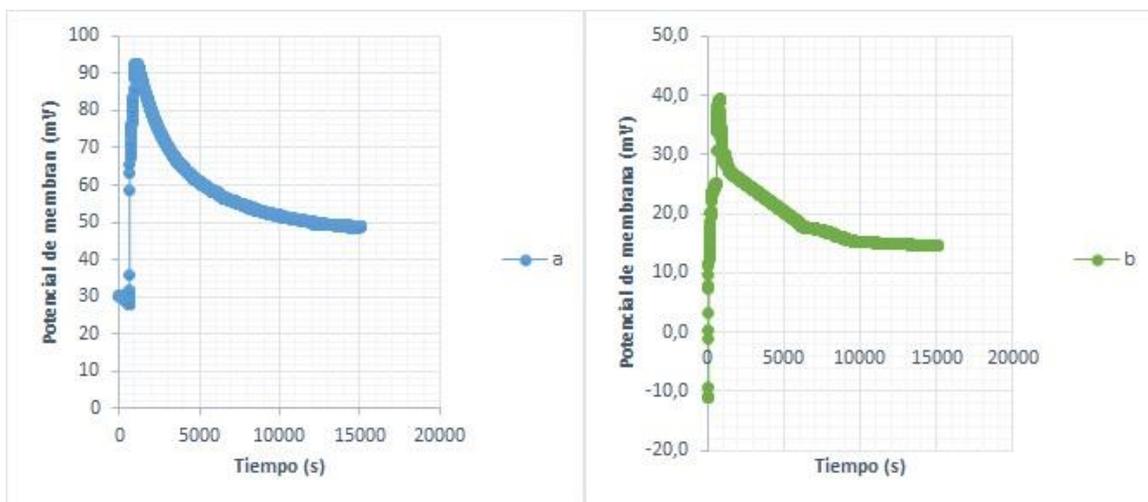


Figura 24. Determinación de potencial de membrana variando el pH de 6 hasta 1, a) primer ciclo, b) segundo ciclo.

En la extracción de metales es necesario trabajar a pH bajos, en consecuencia fue necesario evaluar la estabilidad de la membrana a pH ácidos puesto que el polímero sintetizado tiene grupos amida susceptible a hidrolizarse en estas condiciones⁶⁸. Para determinar la estabilidad, se prepararon 6 soluciones con pH de 6 a 1 en las que se adicionaron fragmentos de membrana y se dejaron en reposo por 48 h para caracterizar por espectroscopia IR.

En la figura 25 se observa la disminución de la banda entre 3100 y 3500cm⁻¹ (característica del estiramiento de N-H de una amida secundaria) a medida que el valor de pH disminuye, lo cual se puede atribuir a la hidrólisis del grupo amida en el polímero.

Para verificar que en el polímero se da hidrólisis del grupo amida a pH muy bajos se prepararon 7 soluciones de pH 1 hasta 7, en cada una se adicionó 2 mg de poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) y se dejaron en reposo por 72 h. A pH 1, el polímero empezó a disolverse progresivamente en los primeros 5 minutos de contacto con la solución (ver imágenes en anexo A3.1), a pH 2 también se disuelve el polímero pero de forma mucho más lenta y después de las 72 h se observó que el polímero se disolvió por completo en la solución de pH 1 y 2, mientras que a pH 3 se observa que se disolvió parcialmente y en las soluciones de pH 4 hasta 7 no se evidencia cambios en el polímero. Para caracterizar por IR, las muestras con pH 1 y 2 se les realizó una extracción liquido-liquido utilizando 10 m L de una mezcla de éter etílico y THF en una relación 1:1 y llevando el pH a 7 con KOH para permitir la separación de fases, las demás muestras se secaron a temperatura ambiente en un desecador sin previo tratamiento.

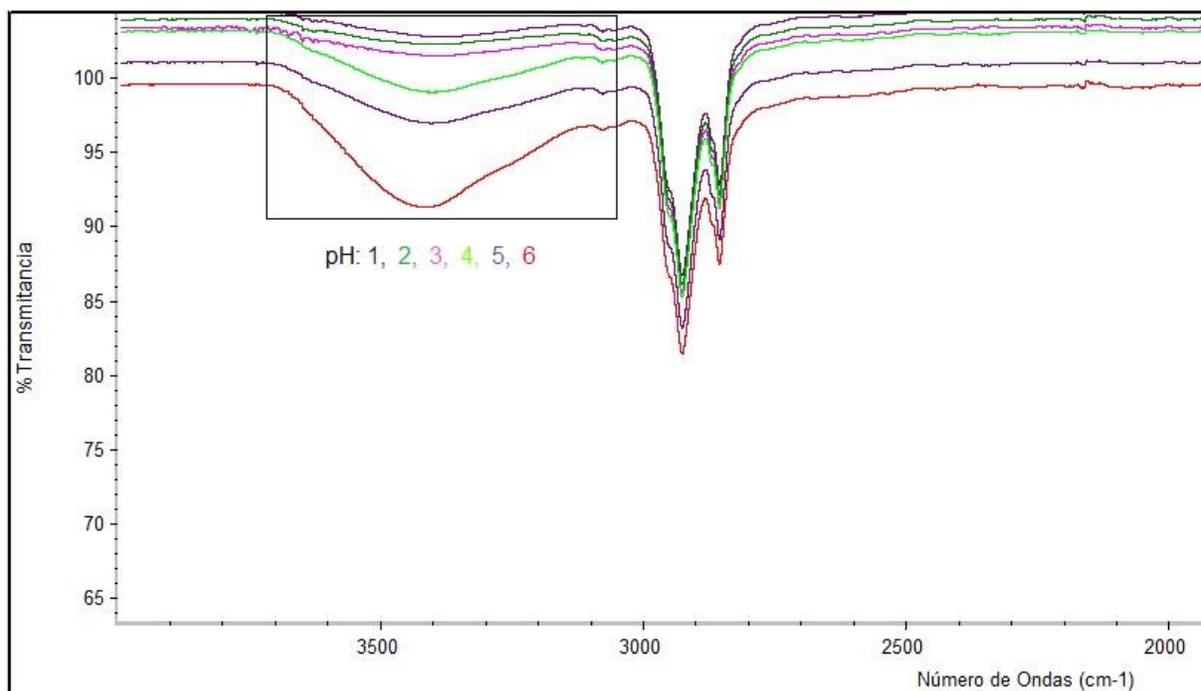


Figura 25. Espectros IR de membranas sometidas a pH ácidos (6-1).

En los espectros IR mostrados en la figura 26, se observa claramente cambios en la estructura del polímero a valores de pH 1 y 2 donde, hay un cambio en la forma de la banda característica

del grupo amida entre 3100 y 3500cm^{-1} , en 1651 , 1601 y 1274cm^{-1} ya no se observan definitivamente el estiramiento $\text{C}=\text{O}$ y la deformación de $-\text{NH}$ de una amida secundaria. Entre pH 3-7 no hay cambios apreciables en el espectro que indiquen descomposición del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida).

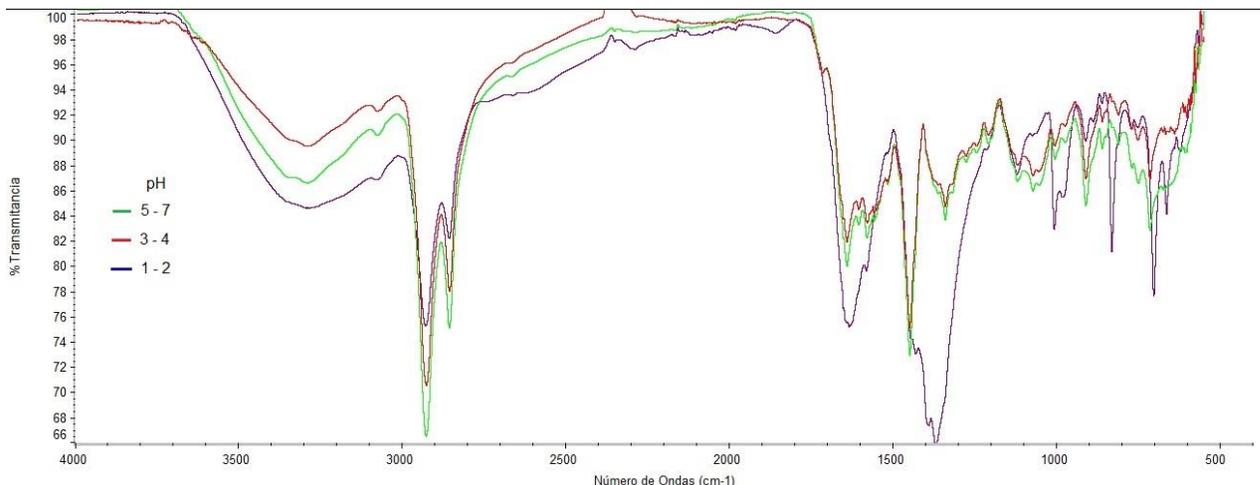


Figura 26. Espectros IR del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) sometidas a pH ácidos (7-1).

La membrana utilizada para obtener los resultados de la figura 24-a, fue lavada y reutilizada en un segundo ciclo para observar cómo se afecta el transporte de iones después de hidrolizarse el grupo amida, encontrándose que la tendencia es similar (figura 24-b) con respecto al primer ciclo, por lo que la pérdida del grupo amida y amina no afecta en este caso el transporte protónico. Para comparar, se realizaron experimentos de medida de transporte de protones en los que se usaron membranas compuestas con el polímero **10** (polímero sin funcionalizar con diamina), en donde sólo se tienen los grupos carboxilo e hidroxilo. Los resultados de la figura 27 muestran que después de generarse una diferencia de potencial al cambiar el pH de una de las celdas de 6 a 1, no hay una tendencia significativa y constante de disminución del potencial de membrana con respecto al tiempo.

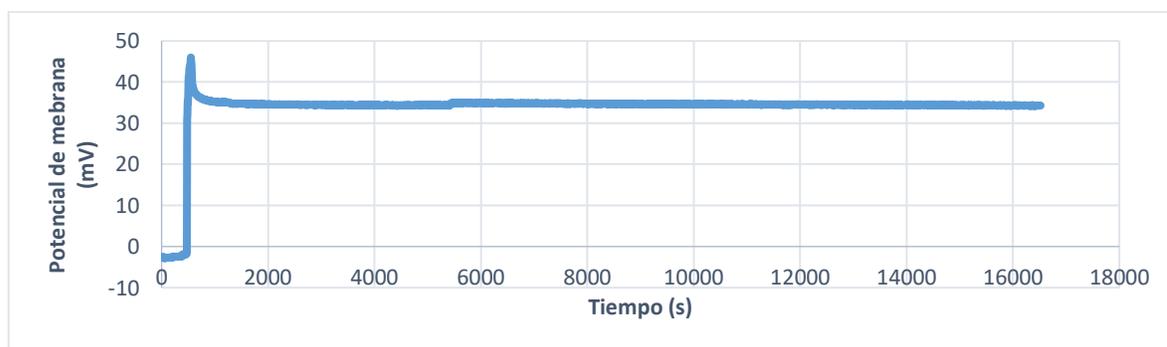


Figura 27. Determinación de potencial de membrana variando el pH de 6 hasta 1 con polímero sin funcionalizar.

Estos resultados pueden sugerir que la reacción de hidrólisis llevada a medida que se transportan protones a través de la membrana, deja cavidades con grupos carboxilo expuestos (canales iónicos) que se pueden hidratar fácilmente, lo que facilitaría el transporte de protones tal como sucede en una membrana PEM⁶⁰.

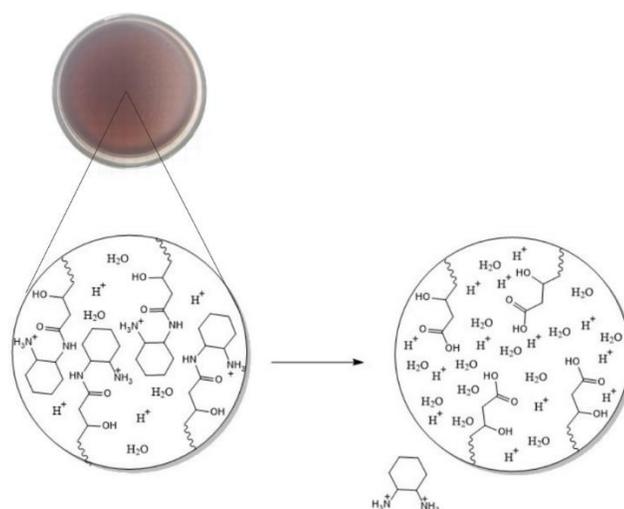


Figura 28. Ilustración de la posible formación de canales iónicos en la membrana debido a la hidrólisis de los grupos amida del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida).

Para evaluar el transporte de iones metálicos se ha considerado que el mejor rango de pH a trabajar debe ser entre 4 y 6, para que la hidrólisis del grupo amida del polímero ocurra lo menos posible y un transporte mínimo de iones H^+ ya que podría disminuir la eficiencia del proceso de extracción de iones metálicos.

7.4. Determinación de selectividad de la membrana hacia Cu, Pb y Au y tiempo de transporte.

7.4.1. Determinación de selectividad usando TPB-Na en la membrana.

En esta sección se utilizó una membrana de composición 20%_{polímero}-47%_{PVC}-30%_{NPOE}-3%_{TPB-Na}. Se pretende emplear el TPB-Na como intercambiador iónico tal como sucede en algunas membranas líquidas selectiva de iones⁶⁹. Se realizaron experimentos preparando soluciones con 3 iones metálicos (Au^{3+} , Pb^{2+} y Cu^{2+}) adicionándolos en una celda construida con la membrana de composición mencionada y después de 96 horas se extrajeron alícuotas para ser medidas por espectrofotometría de absorción atómica (ver curvas de calibración y tabla de resultados en el anexo A2.1).

Tabla 5. Porcentajes de extracción de iones metálicos usando la membrana 20%polímero-47%PVC-30%NPOE-3%TPB-Na.

Metal	Porcentaje Extracción (%)
Au	32,5
Cu	80,9
Pb	80,6

El cálculo de porcentaje de extracción se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$\%E = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100\%$$

Ecuación 9. Cálculo de porcentaje de extracción (%E) de Cu, Pb y Au. C_i - concentración inicial del metal (mg/L), C_f - concentración final del metal después de la extracción (mg/L).

Después de 96 h, la membrana que contiene TPB-Na extrae en porcentajes similares a Cu^{2+} y Pb^{2+} mientras que muestra poca selectividad hacia Au^{3+} . Aunque los porcentajes de extracción de Cu^{2+} y Pb^{2+} son altos, la falta de selectividad de la membrana hacia estos dos metales puede generar desventajas en ciertas aplicaciones donde se desee la separación óptima en muestras que contenga estos dos metales, sin embargo, en aplicaciones ambientales donde es requerido la descontaminación de metales pesados presentes en aguas residuales, podría ser de gran utilidad ya que permitiría la ventaja de extraerlos simultáneamente en un solo procedimiento.

Teniendo en cuenta los reportes encontrados en la literatura en donde, polímeros que contienen grupos amino y ácidos carboxílicos han permitido la extracción eficiente de plomo en aguas residuales⁴²⁻⁴⁴, es posible que la presencia de un grupo amino primario en el poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) con TBP-Na como sal intercambiadora permita en cierta medida la extracción de iones Pb^{2+} . Comparando con los estudios hechos por *Manawi*⁴⁴ donde han logrado una extracción de Pb^{2+} hasta 99,9% utilizando el polímero natural goma de acacia (polímero rico en grupos amino de aminoácidos y grupos carboxilo del ácido glucurónico). Se puede apreciar que este tipo de compuestos son más eficientes para la extracción de plomo que los grupos amida, hidroxilo y amina presentes en el polímero sintetizado en este trabajo.

El grupo amino y amida en el poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) podría atribuir una mayor selectividad hacia el cobre según algunas investigaciones en donde, han utilizado agentes quelantes con estos grupos funcionales⁴⁷⁻⁴⁸. La eficiencia de extracción obtenida con la membrana preparada en esta sección supera en la mayoría de casos a los procesos de extracción líquido-líquido, para comparar, la utilización de piridincarboximidamidas como solvente extractor permite una extracción del 67%⁴⁸, un valor considerablemente menor que el obtenido con la membrana utilizada en esta sección.

Las membranas en esta investigación presentaron secciones con coloraciones naranja dorado que podrían indicar la posibilidad de reducción de oro sobre su superficie y, además no se encontró la presencia de ninguno de los metales en la SA por lo que no se evidencia un proceso de transporte de iones metálicos a través de la membrana dando como única

explicación que la reducción de concentración de los iones metálicos en la SD sea por procesos de sorción sobre la membrana. Aunque existen diversos métodos para la extracción de cobre y plomo (extracción con solventes, intercambio iónico, coagulación y precipitación) presentan ciertas desventajas como costo elevado, en algunos casos una alta formación de residuos y generalmente estos métodos resultan ineficaces cuando la concentración del ion metálico es muy baja (valores inferiores a 100 ppm)⁷⁰. En este trabajo se ha demostrado que una membrana de composición 20%polimero-47%PVC-30%NPOE-3%TPB-Na puede extraer a concentraciones de al menos 24 ppm con un porcentaje de extracción de 80,6% para plomo y a concentraciones de 5,8 ppm con un porcentaje de extracción de 80,9% para cobre.

7.4.2. Determinación de selectividad usando una membrana de composición 20%polimero-47%PVC-33%NPOE.

Con el objetivo de evaluar si la presencia de TPB-Na en la membrana tenía un efecto sobre la selectividad y su eficiencia de extracción, se fabricó una membrana que no contuviera sal intercambiadora. Se procedió de forma similar que en la sección anterior para evaluar la selectividad hacia Cu²⁺, Pb²⁺ y Au³⁺ obteniendo los resultados de %E mostrados en la tabla 6.

Tabla 6. Porcentajes de extracción de iones metálicos usando la membrana 20%polimero-47%PVC-33%NPOE

Metal	Porcentaje extracción (%)
Au	75,6
Cu	11,7
Pb	35,5

Es claro que la presencia de TPB-Na en la membrana tiene un efecto considerable en la selectividad al observarse que, en este caso la membrana es selectiva hacia Au y no hacia Pb y Cu (en menor grado hacia Cu). Aunque se desconoce el mecanismo por el cual el TPB-Na afecta la selectividad del polímero sintetizado en esta investigación, si es evidente que el poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) presenta más selectividad hacia Au³⁺ que hacia Cu²⁺ y Pb²⁺.

Aunque los estudios mas recientes han demostrado que los compuestos quelantes con átomos de azufre extraen selectivamente al Au³⁺ como lo es la tiourea, tiocianato de amonio y tiosulfato^{71, 72}, también se ha descubierto que compuestos con grupos amino, amida y carbonilo organizados para formar un sitio activo como los presentes en el poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) pueden ser selectivos hacia el oro. La investigación de *Kubota*³² utilizando N-[N,N-di(2-etilhexil) aminocarbonilmetil] glicina (D2EHAG) en membranas PIM para el transporte selectivo de Au³⁺ a través de la membrana en lixiviados de chatarra electrónica (solución donadora) hacia una nueva solución (solución aceptora) reporta un porcentaje de extracción de 96% sin extraer otros metales (Pb, Cu, Ni, Fe y Zn), el cual es mucho mayor al

obtenido con la membrana polimérica de composición 20%_{polimero}-47%_{PVC}-33%_{NPOE}. No obstante, el porcentaje de D2EHAG utilizado en sus membranas es el doble que el porcentaje de polímero presente en la membrana utilizada en este experimento y además, la concentración de Au presente en sus muestras de lixiviados de chatarra electrónica es de 160 ppm el cual es un valor 8 veces mayor que el utilizado para la membrana de poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida), por tanto, se tiene la ventaja de poder extraer Au a concentraciones mucho más bajas (20 ppm) que las reportadas en otras investigaciones.

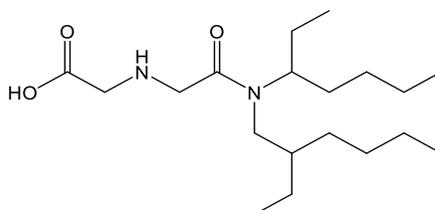


Figura 29. Estructura del D2EHAG [13].

Análogo a lo que se reporta para el D2EHAG, el poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) contiene un grupo amino que en medio ácido se protona formando un catión capaz de formar un par iónico con el anión $[AuCl_4]^-$, lo que podría explicar la alta afinidad del polímero sintetizado hacia el Au^{3+} en soluciones de ácido clorhídrico.

7.4.3. Evaluación de tiempo de transporte de Au.

Se decidió seguir la investigación en la extracción de Au^{3+} debido a la alta demanda de este metal en diferentes tipos de industria, las problemáticas ambientales que generan los métodos convencionales usados para su extracción y su alto precio en el mercado frente a cobre y plomo. Se procedió a determinar cómo varía la concentración de Au^{3+} con respecto al tiempo tomando alícuotas cada 8 h durante 72 h de un experimento utilizando una membrana de composición 20%_{polimero}-47%_{PVC}-30%_{NPOE}-3%_{TPB-Na} donde, en una celda se adicionó una solución de Au^{3+} 5×10^{-4} M. La concentración de Au^{3+} en cada alícuota se evaluó por espectrofotometría de absorción atómica, obteniendo la curva de calibración con su respectiva ecuación de recta (ver Anexo A2.2) y los resultados mostrados en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de la evaluación de concentración de Au^{3+} con respecto al tiempo usando membrana con TPB-Na.

	Solución Aceptora (SA)	Solución Donadora (SD)
Tiempo (h)	Concentración (ppm)	Concentración (ppm)
0	No detectado	98,45
8	No detectado	90,00
16	No detectado	86,40
24	No detectado	86,04
32	No detectado	82,99
40	No detectado	81,73

48	No detectado	81,19
56	No detectado	75,25
64	0,25	71,83
72	1,51	71,47

La concentración de Au^{3+} en la SD disminuye con respecto al tiempo, en donde las primeras 18 h el proceso es continuo y luego, la concentración disminuye con ciertos momentos de pausa hasta la hora 48 para finalmente, darse una disminución continua hasta volverse a estabilizar (ver figura 31). No obstante, en la SA el aumento de la concentración de Au^{3+} es poco apreciable (algunos valores están por debajo del límite de cuantificación de la curva de calibración), sólo se encontraron 1.51 ppm de los 26.98 ppm que disminuyeron de la SD.

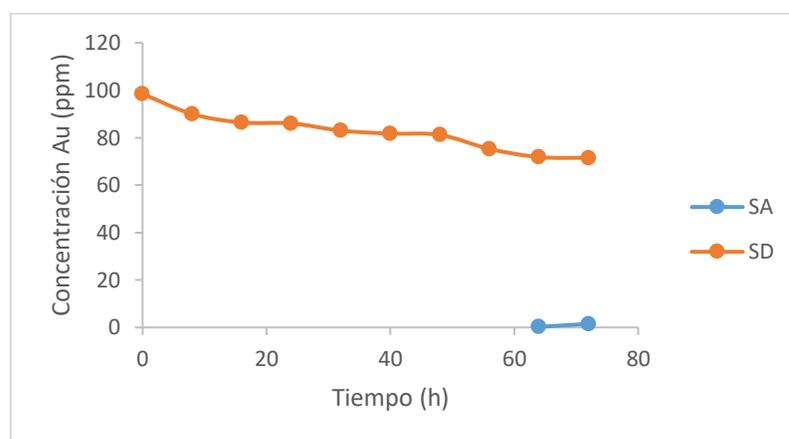


Figura 30. Variación de la concentración de Au^{3+} con respecto al tiempo en SD y SA usando membrana con TPB-Na.

Existe la posibilidad de que haya procesos de sorción de Au^{3+} sobre la membrana, por lo que al observar la superficie de la membrana después de ser usada se encuentra que esta cambió notablemente a un color naranja dorado (ver Anexo A3.2) dando evidencia de que gran parte de los iones Au^{3+} fueron adsorbidos sobre la superficie de la membrana en lugar de ser transportados hacia la SA. Sin embargo, al intentar lixiviar el metal de la membrana en una solución de tiourea 1M a pH 3.0, no se encontró por espectrofotometría de absorción atómica la presencia de Au^{3+} en la solución lixivante.

En investigaciones recientes, se han utilizado membranas PIM con el propósito de formar nanopartículas de oro sobre su superficie⁷³⁻⁷⁵, reportando imágenes de membranas con apariencia similar a las obtenidas en esta sección. Para la obtención de las nanopartículas soportadas en una membrana PIM, utilizan PVC, el extractor aniónico comercial Aliquid 336 y 1-dodecanol como plastificante para la fabricación de una membrana la cual, sumergen en una solución de $[\text{AuCl}_4^-]$ por un determinado tiempo para que se genere la adsorción y posteriormente se sumerge en una solución con un agente reductor (EDTA, NaBH_4). En esta investigación aún se desconoce el mecanismo por el cual los iones Au^{3+} se pudieran reducir en

presencia del TPB-Na y el poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) en la membrana y además, aun no se cuenta con una caracterización de la membrana por microscopia de barrido electrónico (SEM) y difracción de rayos X (XRD) para afirmar con certeza la presencia de nanopartículas de oro en su superficie.

Se realizó el mismo experimento anterior tomando alícuotas cada 12 h hasta un tiempo final de 108 h y usando una membrana de composición 20%_{polimero}-47%_{PVC}-33%_{NPOE} de la que se demostró ser selectiva hacia Au³⁺ obtenido los resultados mostrados en la tabla 8.

Tabla 8. Resultados de la evaluación de concentración de Au³⁺ con respecto al tiempo usando membrana de composición 20%_{polimero}-47%_{PVC}-33%_{NPOE}.

Solución donadora (SD)	
Tiempo (h)	Concentración (ppm)
0	88,94
12	80,24
24	75,44
36	70,84
48	61,84
60	53,64
72	50,04
108	33,04
Concentración de lixiviado (ppm)	49,50

En este caso se observa una disminución mayor de la concentración de Au³⁺ en la SD en comparación con la membrana que contiene TPB-Na llegando a porcentajes de extracción similares a los obtenidos en la sección de evaluación de selectividad (%E=62,9%) y sin observar coloración naranja dorada en la superficie de la membrana después de la extracción, además, no se encontró por espectrofotometría de absorción atómica la presencia de Au³⁺ en la SA por tanto, la disminución de la concentración de Au³⁺ en la SD es debido a procesos de sorción. Para comprobar si el oro se adsorbió sobre la membrana una vez terminado el experimento de extracción, la membrana se sumergió en solución de tiourea 0,05 M y a pH 4.0 durante una hora para lixiviar el oro adsorbido encontrándose 49,5 ppm en 10 mL de solución comprobándose que efectivamente el oro se adsorbe sobre la superficie de la membrana.

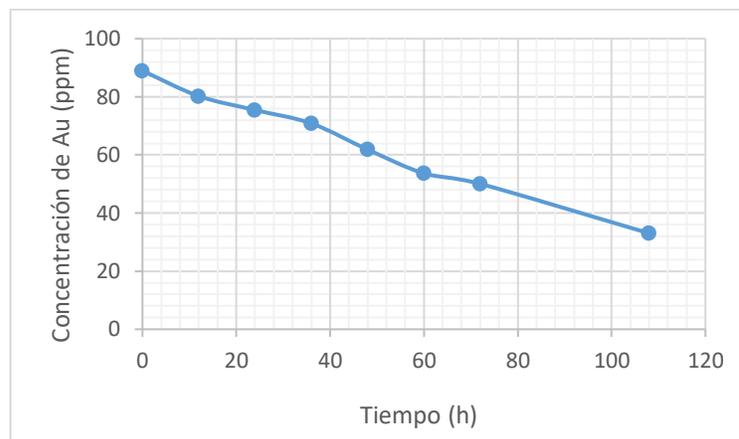


Figura 31. Variación de la concentración con respecto al tiempo en SD usando membrana de composición 20%polímero-47%PVC-33%NPOE.

La curva de la figura 32, muestra que la concentración Au^{3+} en la solución donadora disminuye con respecto al tiempo con una tendencia similar a la observada en la figura 31, por lo que se considera que es necesario realizar experimentos donde el polímero se utilice únicamente como adsorbente para evaluar hacia qué modelo cinético y de isoterma se ajusta mejor el proceso.

7.5. Determinación del efecto del espesor de la membrana y concentración del metal en la solución.

Para determinar cómo varía el porcentaje de extracción de Au^{3+} con respecto al espesor de la membrana, se utilizó una composición de 20%polímero-47%PVC-33%NPOE variando su espesor entre 0,05 y 0,2 mm en experimentos con una duración de 96h y obteniendo la concentración al inicio y después de la extracción mediante espectrofotometría de absorción atómica (ver valores en anexo A4.1).

En la figura 33 se observa que con membranas con espesores menores de 0,1 mm el porcentaje de extracción es considerablemente más bajo que con membranas de mayor espesor. Sin embargo, los porcentajes de extracción de oro son similares para membranas con espesores mayores a 0,1 mm. Este resultado podría sugerir que la extracción de oro se deba a la adsorción en la superficie, con una distancia de penetración máxima del ion metálico al interior de la membrana. Es por eso que los valores de extracción de las membranas de espesor 0,1 y 0,2 mm son similares, mientras que, a espesores menores de 0,1 mm, los iones metálicos no alcanzarían esa distancia máxima permitida, por lo cual ocuparían menor cantidad de sitios activos disponibles para la formación de pares iónicos.

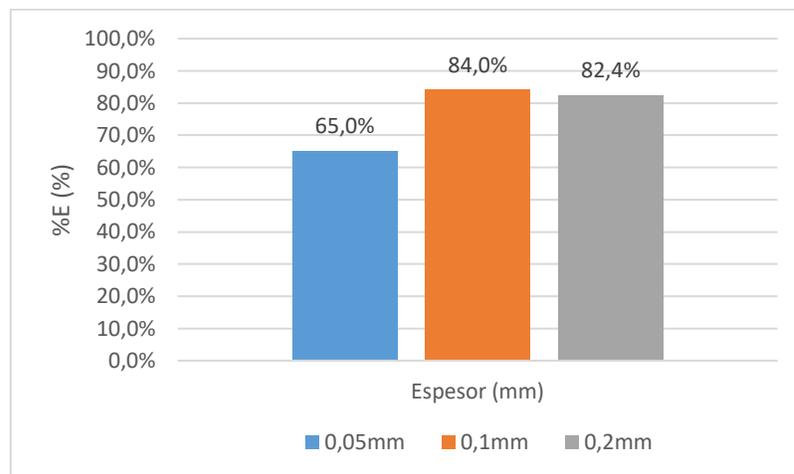


Figura 32. Comparación de porcentajes de extracción obtenidos para diferentes espesores de una membrana de composición 20%polimero-47%PVC-33%NPOE.

No obstante, para poder tener una observación y un resultado más concreto, es necesario realizar un mayor número de experimentos para variar el espesor en un rango más amplio para verificar la tendencia del porcentaje de extracción con respecto al espesor de membrana.

7.6. Determinación del efecto de la composición de membrana sobre la extracción de Au^{3+} .

En esta sección, se fabricaron membranas de composición 12%polimero-50%PVC-38%NPOE, 20%polimero-47%PVC-33%NPOE, 30%polimero-40%PVC-30%NPOE, 40%polimero-30%PVC-30%NPOE y 40%polimero-60%PVC-0%NPOE para observar el efecto de la variación de su composición sobre la extracción de Au^{3+} realizando experimentos con una duración de 48 h, extrayendo alícuota al inicio y al final de la extracción para determinar la concentración por espectrofotometría de absorción atómica (ver anexo A4.2).

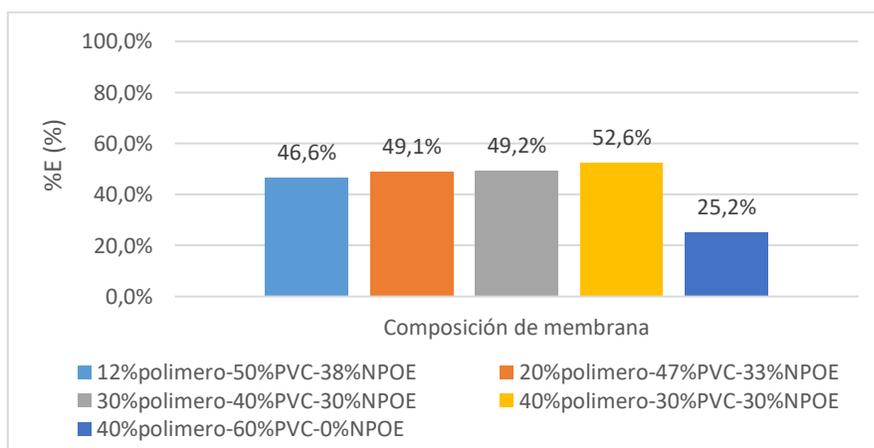


Figura 33. Comparación de porcentajes de extracción obtenidos para diferentes composiciones de la membrana.

Los resultados presentados en la figura 34, indican un leve aumento en el porcentaje de extracción a medida que aumenta el porcentaje de poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) en la membrana. Era de esperarse que el porcentaje de extracción aumentara proporcionalmente al incrementar la cantidad del polímero debido a un mayor número de sitios activos disponibles para acomplejarse con el $[\text{AuCl}_4]^-$. No obstante, el incremento es leve debido posiblemente por darse procesos de adsorción de oro en donde las membranas podrían tener áreas superficiales específicas similares al fabricarse de forma similar en cuestión de su geometría y dimensiones lo cual, debe comprobarse estudiando la morfología de superficie por microscopia de barrido electrónico (SEM)⁷⁶ de la membrana antes y después de realizar la extracción de oro.

Al comparar los valores de porcentaje de extracción de la membrana de composición 40%_{polimero}-30%_{PVC}-30%_{NPOE} con la de composición 40%_{polimero}-60%_{PVC}-0%_{NPOE} (52,6% y 25,2% respectivamente), es evidente que la ausencia del plastificante NPOE en la membrana afecta considerablemente la eficiencia de la membrana para extraer oro. La ausencia de plastificante produce rigidez en la estructura de la membrana y al observar su apariencia (ver imagen en anexo A4.2) es notable que ha perdido homogeneidad en su superficie y es muy probable que al usarla en soluciones acuosas ácidas se perdiera parte del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) lo que conlleva a perder sitios activos en la superficie de la membrana. En otro trabajo se evaluará la superficie utilizando técnicas como microscopia de barrido electrónico (SEM) o microscopia electrónica de transmisión (TEM) para verificar cambios en la superficie de las membranas después de ser utilizadas.

7.7. Números de ciclos que soporta la membrana en la extracción de Au^{3+} .

Para determinar si las membranas son reutilizables, se fabricó una membrana de composición 30%_{polimero}-40%_{PVC}-30%_{NPOE} para someterla a 6 ciclos con duración de 48 h cada uno, una concentración Au^{3+} similar para cada ciclo, recuperando la membrana lixiviando el oro con una solución de tiourea 0,05 M con pH igual a 4.0 y extrayendo alícuotas al inicio y al final de cada ciclo para determinar la concentración por espectrofotometría de absorción atómica (ver tabla de resultados en anexo A4.3).

Con base en los resultados mostrados en la figura 35, se puede asegurar que la membrana puede soportar cerca de 144 h de uso (3 ciclos de 48 h) sin que se afecte la eficiencia de extracción, sólo después de 192 horas el porcentaje de extracción disminuye considerablemente a 34,1% y en un tiempo de uso de 288 h su capacidad de extracción se reduce aproximadamente a la mitad. La disminución de la eficiencia de extracción puede atribuirse a la descomposición gradual de los grupos amida del polímero por hidrólisis al someterse a condiciones ácidas dando como consecuencia la pérdida de sitios activos en la superficie de la membrana.

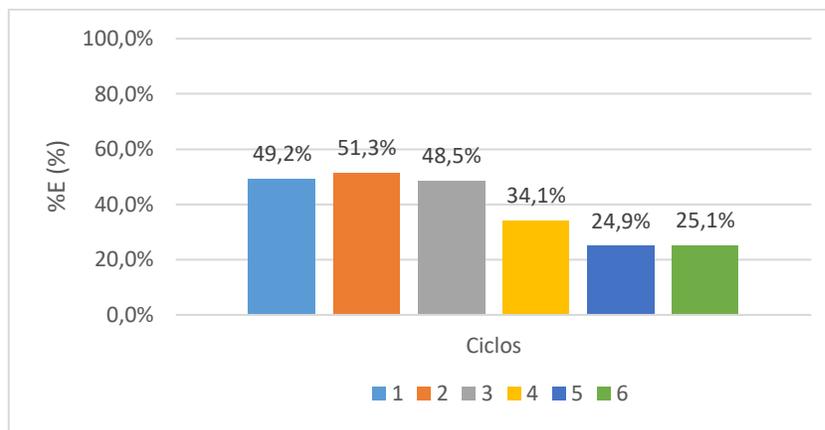


Figura 34. Comparación de porcentajes de extracción de oro en 6 ciclos a los cuales se sometió una membrana de composición 30%_{polimero}-40%PVC-30%NPOE.

En investigaciones donde utilizan membranas poliméricas, *Villalobos*³⁴ reporta que una membrana fabricada con poli-tiosemicabazida soporta al menos 3 ciclos sin perder su eficiencia al realizar procesos de extracción de oro por permeación impulsada por presión durante 15 minutos cada ciclo de manera que, la membrana fabricada con el poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) en esta investigación puede ser prometedora en su uso a escala industrial, debido a que la capacidad de soportar varios ciclos es una valiosa ventaja que permite la reducción de costos haciendo que métodos alternativos como el expuesto en esta investigación sean considerados en la industria de la minería y de recuperación de metales, además, se convierte en un procedimiento verde al reducirse la cantidad de residuos generados durante su uso.

7.8. Estudio del polímero en procesos de sorción de Au³⁺.

Basándose en los datos anteriores que revelan adsorción de iones Au³⁺ sobre las membranas fabricadas con poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) como agente extractante, se decidió realizar estudios sobre los procesos de sorción que se llevan a cabo. Para ello, se realizaron experimentos con el fin de estudiar el tiempo de contacto de la membrana en soluciones acuosas que contiene Au³⁺ a diferentes concentraciones y a partir de estos valores, se examinó el estado de equilibrio para encontrar el proceso de sorción elucidando su mecanismo a través del modelado de isoterms de adsorción y evaluando diferentes modelos cinéticos.

Se realizaron experimentos introduciendo 25 mg de una película de adsorbente con un espesor de 0,1 mm y de composición 30% _{polimero}-40%PVC-30%NPOE en 40 mL de solución de Au³⁺ a concentraciones de 20, 36, 50 y 100 ppm y se extrajeron a 0,08, 0,27, 0,5, 1, 3,4, 7,6 y 25 horas para evaluar la concentración mediante espectrofotometría de absorción atómica (ver resultados en anexo 5). A partir de los datos obtenidos se calculó la capacidad de adsorción en un tiempo dado q_t (mg/g), la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e (mg/g) y el porcentaje del grado de eliminación de oro ($R_e, \%$)⁷⁷.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V$$

Ecuación 10. Capacidad de adsorción en un tiempo dado de Au³⁺.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V$$

Ecuación 11. Capacidad de adsorción en el equilibrio de Au³⁺.

$$R_e = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} * 100\%$$

Ecuación 12. Porcentaje de remoción de Au³⁺

C₀ – Concentración inicial de Au³⁺ (mg/L).

C_e – Concentración de Au³⁺ en el equilibrio (mg/L).

V – Volumen de la solución (L).

m – Masa del adsorbente (g).

En la figura 36 se observa que a medida que aumenta el tiempo de contacto de la membrana adsorbente con la solución de Au³⁺, el proceso de adsorción tiende a un equilibrio (a completar el número de sitios activos del adsorbente). En las primeras 0,08 h (5 minutos) es donde se da la mayor cantidad de adsorción del oro sobre la membrana por lo que, se considera que la eliminación de iones Au³⁺ de la solución debido a la membrana es muy rápido eliminándose en algunos casos el 73% de oro, finalmente se observa que a medida que transcurre el tiempo de contacto, la velocidad de adsorción disminuye hasta alcanzar el equilibrio en un tiempo de 7,6 h para la mayoría de concentraciones iniciales. Con el aumento de la concentración inicial de oro en la solución, la capacidad de adsorción aumentó proporcionalmente. En consecuencia, la tasa con que se adsorbieron los iones Au³⁺ en el adsorbente en los primeros 5 minutos y el aumento de la capacidad de adsorción debido al aumento de concentración de adsorbato se debe a la mayor disponibilidad de número de iones Au³⁺ con respecto al número de sitios activos disponibles de la membrana al inicio del proceso.

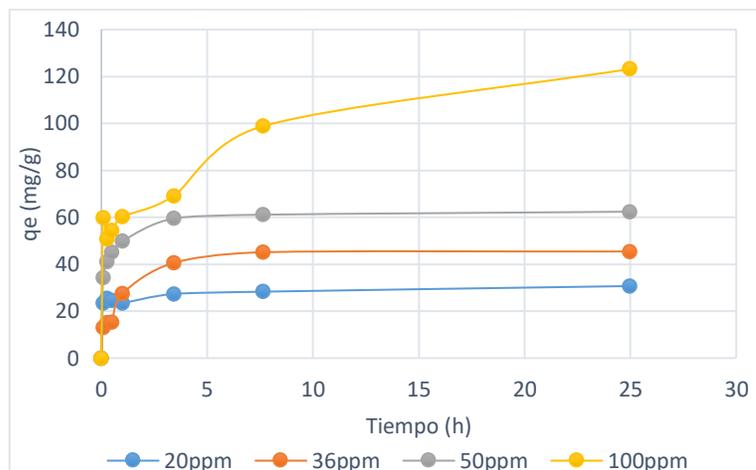


Figura 35. Evaluación de tiempo de contacto de la membrana con soluciones de Au^{3+} a diferentes concentraciones.

Tabla 9. Capacidad de adsorción en el equilibrio para diferentes valores de concentración.

C_0 (mg/L)	R_e (%)
20,12	91,7
35,64	79,4
49,64	77,8
97,04	71,5

Es de esperar que al aumentar la concentración de iones Au^{3+} manteniendo la cantidad de membrana constante, el grado de eliminación se reduce considerablemente debido a la ocupación de sitios activos disponibles (tabla 9). Para evaluar cómo se afecta la eficiencia de extracción con la variación de la cantidad de membrana adsorbente, se prepararon 5 soluciones de Au^{3+} con concentración de 50 ppm y se sumergió una cantidad de membrana diferente en cada solución. En la figura 37 se observa el efecto opuesto que el mostrado en la tabla 9, la capacidad de adsorción disminuye para una cantidad de adsorbente de 4,1 mg en una solución de 50 ppm de oro y aumenta al adicionar 8 mg. Se observa también que la capacidad de adsorción se hace casi constante para cantidades de 15 mg en adelante resultado de la falta de iones Au^{3+} disponibles para adsorberse.

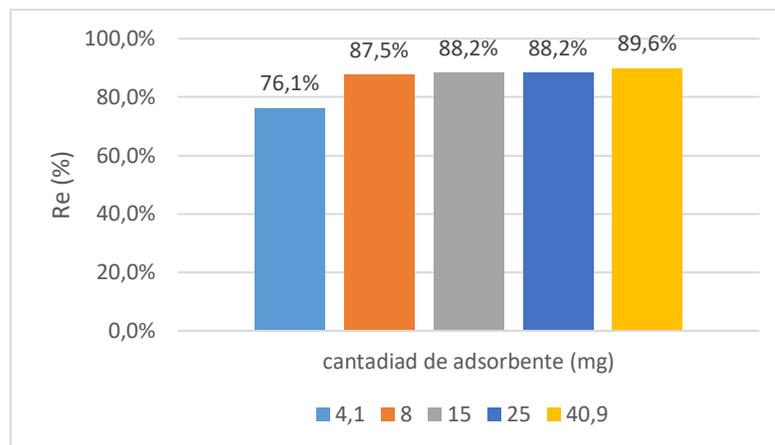


Figura 36. Evaluación de la capacidad de adsorción a diferentes valores de masa de membrana adsorbente.

El porcentaje de extracción cercano al 90% obtenido en este experimento es mayor que el obtenido en la determinación de selectividad (76%, ver tabla 6) debido a que, en este caso, las dos caras de la membrana están expuestas a la solución de oro.

Para determinar cuál modelo de isoterma se ajusta mejor al proceso de sorción de la membrana, se obtuvieron las gráficas de cada modelo con su respectiva ecuación de recta mediante regresión lineal para diferentes concentraciones de Au^{3+} utilizando las ecuaciones 1-4. Las ecuaciones de recta, de las curvas de la figura 38, revelan que el modelo que mejor se ajusta es el de Freundlich al comparar los coeficientes de regresión (R^2), sugiriendo que la adsorción de iones Au^{3+} se dio sobre una superficie heterogénea con la posibilidad de ser multicapa. Los iones Au^{3+} presentes en la solución acuosa se pueden adsorber en la superficie de la membrana mediante varios mecanismos y este puede estar influido por varios factores, entre ellos obviamente el tipo de adsorbente, el adsorbato y la afinidad entre ellos, las propiedades de la superficie del adsorbente y la naturaleza del sitio activo. Los resultados obtenidos en las secciones anteriores revelaron que hay una afinidad y desde luego una selectividad de la membrana hacia el oro y además, el polímero se sintetizó con grupos funcionales ordenados de tal forma que formara un sitio activo que permitiera tal afinidad hacia un ion metálico, lo cual es congruente con los resultados presentados en esta sección, por lo que se infiere que se ha obtenido una superficie heterogénea para la adsorción de Au^{3+} como $[\text{AuCl}_4]^-$.

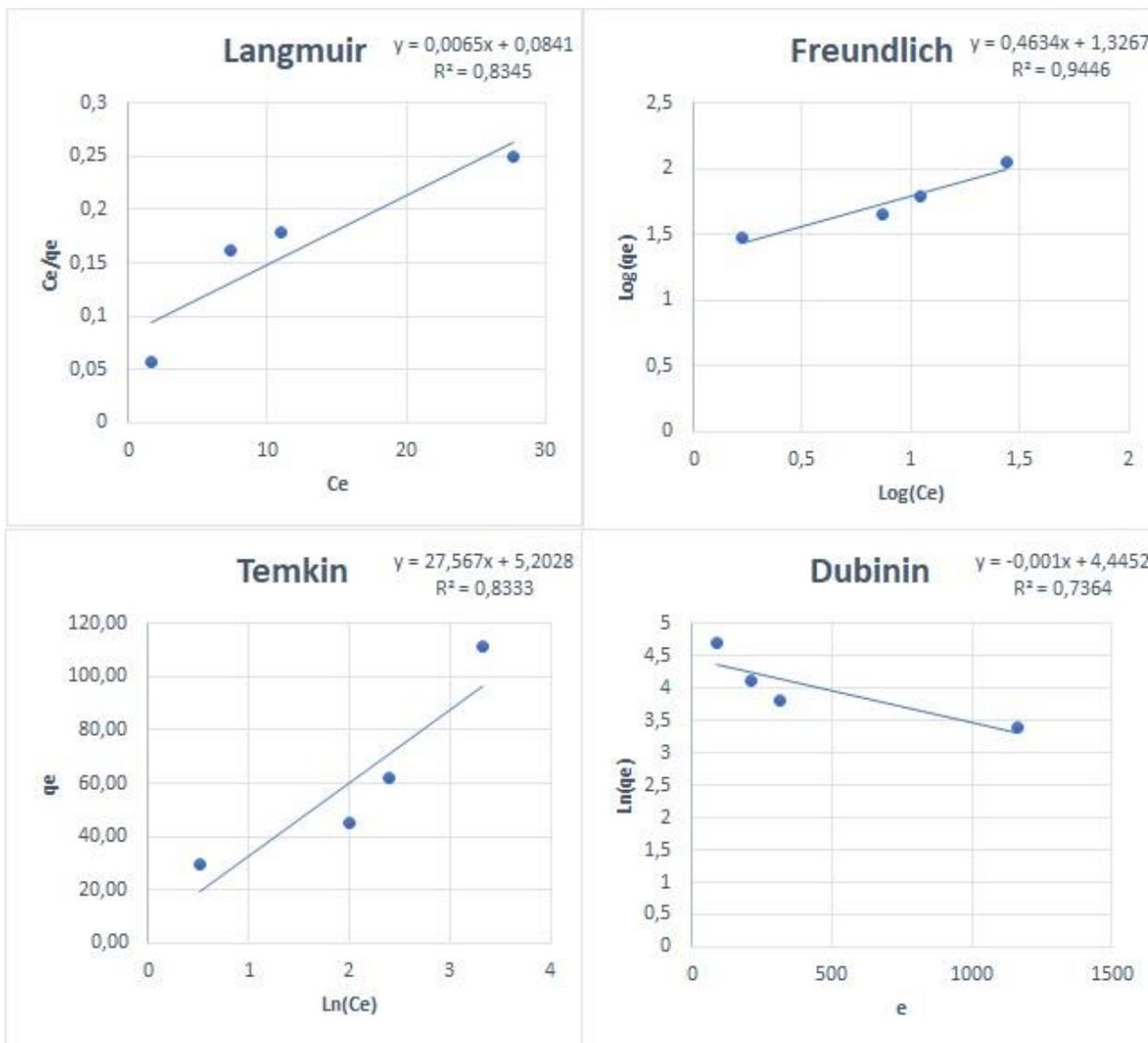


Figura 37. Ecuaciones de recta y curvas obtenidas para los modelos de isoterma evaluados.

Utilizando las ecuaciones 5-8, se graficaron las curvas de la figura 39 con sus respectivas ecuaciones de recta para así, comparar los R^2 y determinar el modelo cinético que mejor se ajusta al proceso de adsorción de oro en la membrana fabricada en esta sección. El modelo de pseudo segundo orden fue exitoso en este caso al obtenerse coeficientes de correlación de 0,999 para concentraciones de Au^{3+} iniciales de 20, 36 y 50 ppm, y 0,988 para la concentración de 100 ppm, siendo en todos los casos, valores mayores que en los otros modelos cinéticos

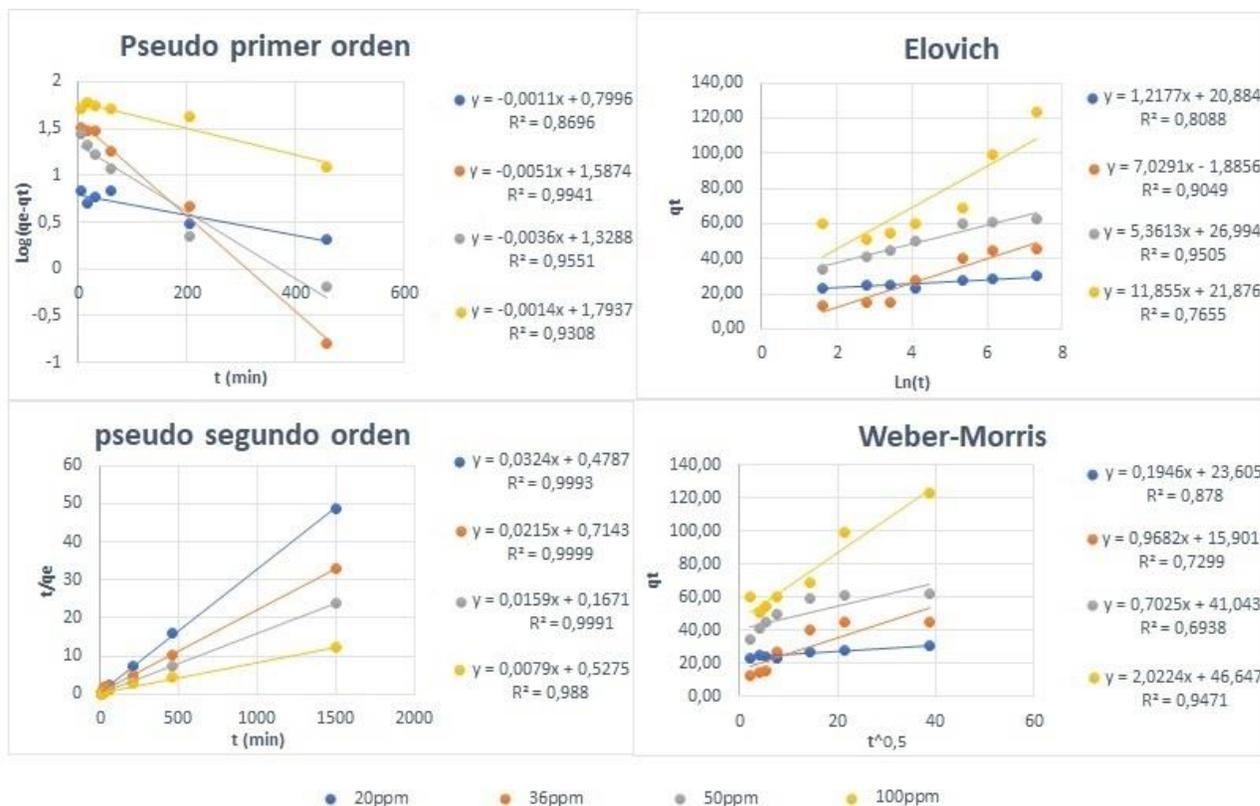


Figura 38. Ecuaciones de recta y curvas obtenidas para los diferentes modelos cinéticos evaluados.

Con el resultado obtenido en el estudio de la cinética de adsorción es concluyente que en el proceso se da quimioadsorción la cual, consiste en la interacción del adsorbente con adsorbato a través de fuerzas de valencia debida a la compartición o intercambio de electrones siendo este el paso limitante de la velocidad del proceso. Esta es una evidencia más de la formación de un complejo de coordinación de posiblemente el $[AuCl_4]^-$ con los sitios activos del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida).

8. CONCLUSIONES.

En esta investigación se logró la síntesis del nuevo polímero poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) a partir del precursor ácido 4-pentenoico, sintetizado con un halogenuro de alquilo (4-bromo-1-buteno) para formar un reactivo de Grignard y del uso de un compuesto abundante como el CO₂ que además es un desecho industrial causante de problemas ambientales.

Con el ácido 4-pentenoico fue posible formar un grupo hidroxilo en su posición alílica utilizando metodologías y mecanismos de reacción ya establecidos en la literatura (bromación alílica y S_N2), que permiten conservar el doble enlace terminal sin que se lleven reacciones colaterales no deseadas para así, poder polimerizar de forma exitosa vía radicalaria el ácido 3-hidroxi-4-pentenoico y finalmente ser funcionalizado con 1,2-ciclohexanodiamina en donde, la formación de un cloruro de acilo sobre el compuesto **11** permitió la formación de una amida y dejando sin reaccionar uno de los grupos amino de la 1,2-ciclohexanodiamina, hecho que fue comprobado por IR y RMN.

La metodología establecida y resultados obtenidos en esta investigación para la síntesis de polímeros con grupos funcionales quelantes con el fin de ser usados en la extracción de iones metálicos, daría la ventaja y camino para poder modificar de diversas formas la estructura del polímero y así, realizar nuevos estudios en los que se podría cambiar su selectividad o incluso aumentar su capacidad de extracción de un ion metálico de interés.

Se ha encontrado que las membranas fabricadas con el poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) son capaces de transportar iones H⁺ y adicionalmente, no son estables químicamente a pH fuertemente ácidos, debido al grupo amida susceptible a reacciones de hidrólisis en condiciones ácidas, limitando el uso de la membrana a solo valores de pH entre 4 y 6 para la extracción de iones metálicos. Aunque es una limitación de gran importancia para la extracción de metales, los estudios realizados también revelaron que la membrana después de ser hidrolizada en su grupo amida, podría ser utilizada en aplicaciones donde se requiera el transporte de protones, entre ellas se encuentran las celdas de combustible y electrolizadores con membranas PEM, en atención a lo cual, es conveniente sugerir realizar estudios del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) para la fabricación de membranas PEM y evaluar los parámetros necesarios que permitan determinar su utilidad en este campo.

Los estudios realizados determinaron que el poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) utilizado en membranas de PVC y NPOE, son selectivas para la extracción de Au³⁺ (soportando hasta 3 ciclos de 48 h cada uno sin perder eficiencia) con porcentajes de extracción de 75,6% al utilizar la membrana en celdas para transporte (donde solo hay contacto con una de las caras de la membrana con la solución de Au³⁺) y hasta un 91,7% al usar como adsorbente a concentraciones bajas de hasta 20 ppm. Estos resultados son prometedores en la industria de la extracción de metales en los cuales, se requiera una alta selectividad y donde los métodos convencionales no sean viables por la baja concentración de oro presente, como ejemplo, está la recuperación de oro y otros metales de la chatarra electrónica para su reutilización.

Al adicionar TPB-Na a las membranas que contienen poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida), la selectividad cambia drásticamente, volviéndose selectiva hacia cobre y plomo. Esto le da otra aplicación importante al poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida) en la utilización de adsorbente para la descontaminación de aguas residuales que contengan estos dos metales pesados, trabajando a concentraciones muy bajas (17,4 ppm para plomo y 5,8 ppm para cobre) y llegando a porcentajes de extracción de hasta un 80% para ambos metales.

Los estudios de adsorción revelaron que el proceso sigue el modelo de isoterma de Freundlich, sugiriendo la formación de una superficie heterogénea y la posibilidad de formación de multicapas durante la adsorción de oro además, sigue un modelo cinético de pseudo segundo orden evidenciando un proceso de quimioadsorción del oro sobre la superficie de la membrana debido a la formación de complejos de coordinación posiblemente entre el $[\text{AuCl}_4]^-$ y los grupos funcionales del poli (N-(2-aminociclohexil)-3-hidroxipentanamida).

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Fotoohi, B. & Mercier, L. Recovery of precious metals from ammoniacal thiosulfate solutions by hybrid mesoporous silica: 2 - A prospect of PGM adsorption. *Sep. Purif. Technol.* **149**, 82–91 (2015).
2. Braibant, B., Bourgeois, D. & Meyer, D. Three-liquid-phase extraction in metal recovery from complex mixtures. *Sep. Purif. Technol.* **195**, 367–376 (2018).
3. Hilson, G. & Monhemius, A. J. Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *J. Clean. Prod.* **14**, 1158–1167 (2006).
4. Martin, G., Rentsch, L., Höck, M. & Bertau, M. Lithium market research – global supply, future demand and price development. *Energy Storage Mater.* **6**, 171–179 (2017).
5. Tan, P. *et al.* Advances and challenges in lithium-air batteries. *Appl. Energy* **204**, 780–806 (2017).
6. Gohil, G. S., Binsu, V. V & Shahi, V. K. Preparation and characterization of mono-valent ion selective polypyrrole composite ion-exchange membranes. *J. Memb. Sci.* **280**, 210–218 (2006).
7. Ata, N., Yazicigil, Z. & Oztekin, Y. The electrochemical investigation of salts partition with ion exchange membranes. *J. Hazard. Mater.* **160**, 154–160 (2008).
8. Hosseini, S. M., Madaeni, S. S. & Khodabakhshi, A. R. Heterogeneous cation exchange membrane: preparation, characterization and comparison of transport properties of mono and bivalent cations. *Sep. Sci. Technol.* **45**, 2308–2321 (2010).
9. Fu, F. & Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage.* **92**, 407–418 (2011).
10. Wang, D. Q., Zhu, M. L. & Xuan, F. Z. Correlation of local strain with microstructures around fusion zone of a Cr-Ni-Mo-V steel welded joint. *Mater. Sci. Eng. A* **685**, 205–212 (2017).
11. Judd, S. J. Membrane technology costs and me. *Water Research* **122**, 1–9 (2017).
12. Tofan, L., Bunia, I., Paduraru, C. & Teodosiu, C. Synthesis, characterization and experimental assessment of a novel functionalized macroporous acrylic copolymer for gold separation from wastewater. *Process Saf. Environ. Prot.* **106**, 150–162 (2017).
13. Uribe Velazco, M. Mehrenberger, P. *Los polímeros: síntesis, caracterización, degradación y reología*. México: Instituto Politécnico Nacional, 7-47 p (2010).
14. Nunes da Silva, F., Bassaco, M. M., Bertuol, D. A. & Tanabe, E. H. An eco-friendly approach for metals extraction using polymeric nanofibers modified with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA). *J. Clean. Prod.* **210**, 786–794 (2019).
15. Bruice, P.Y. *Química Orgánica*. 5 edición. México: Pearson Educación, 886-887, 498, 346-348, 414-415 p. (2008). ISBN-978-970-26-0791-5.
16. Duan, J., Mi, R., Sun, J. & Zhou, M. *Organic Chemistry Frontiers*. 2 edición. Atlanta:

Elsevier, 805-806 p. (2018). doi:10.1039/c7qp00732a

17. Fieser, L. F., Fieser, M. *Química orgánica fundamental*. Barcelona: Editorial Reverté, 181 p. (1985). ISBN- 9788429171617
18. Carey, A.F. *Química Orgánica*. 6 edición. México: McGraw-Hill, 272-276 p. (2003). ISBN-10: 970-10-5610-8.
19. Wade, L.G. *Química Orgánica*. 7 edición, volumen 2. México: Pearson educación, 964 – 965 p. (2011). ISBN-978-607-32-0793-5.
20. Bartlett, D. *Advanced Practical Organic Chemistry*. Bhagirath Palace: Global Media, 133 p. (2009). ISBN 978-93-80168-81-4.
21. Pan, F. *et al.* Embedding Ag+@COFs within Pebax membrane to confer mass transport channels and facilitated transport sites for elevated desulfurization performance. *J. Memb. Sci.* **552**, 1–12 (2018).
22. Zante, G., Boltoeva, M., Masmoudi, A., Barillon, R. & Trébouet, D. Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes. *J. Memb. Sci.* **580**, 62–76 (2019).
23. Castro, A. & Sad, M. *Fundamentos de catálisis heterogénea*. Santa Fé: Ediciones UNL 17-18 p.(2014). ISBN-978-987-657-919-3
24. Dada, A. . Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR J. Appl. Chem.* **3**, 38–45 (2012).
25. Wojciechowska, A., Wieszczycka, K., Wojciechowska, I. & Olszanowski, A. Lead(II) extraction from aqueous solutions by pyridine extractants. *Sep. Purif. Technol.* **177**, 239–248 (2017).
26. Can, N., Ömür, B. C. & Altındal, A. Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film. *Sensors Actuators, B Chem.* **237**, 953–961 (2016).
27. Setiabudi, H. D., Jusoh, R., Suhaimi, S. F. R. M. & Masrur, S. F. Adsorption of methylene blue onto oil palm (*Elaeis guineensis*) leaves: Process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **63**, 363–370 (2016).
28. Yoosefian, M., Ahmadzadeh, S., Aghasi, M. & Dolatabadi, M. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *J. Mol. Liq.* **225**, 544–553 (2017).
29. Tadjarodi, A., Moazen Ferdowsi, S., Zare-Dorabei, R. & Barzin, A. Highly efficient ultrasonic-assisted removal of Hg(II) ions on graphene oxide modified with 2-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone: Adsorption isotherms and kinetics studies. *Ultrason. Sonochem.* **33**, 118–128 (2016).
30. Inyang, H. I., Onwawoma, A. & Bae, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil Tillage Res.* **155**, 124–132 (2016).
31. Muthu Kumara Pandian, A., Karthikeyan, C. & Rajasimman, M. Isotherm and kinetic

- studies on nano-sorption of malachite green onto *Aspergillus flavus* mediated synthesis of silver nano particles. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **6**, 139–151 (2016).
32. Kubota, F. *et al.* Recovery of gold ions from discarded mobile phone leachate by solvent extraction and polymer inclusion membrane (PIM) based separation using an amic acid extractant. *Sep. Purif. Technol.* **214**, 156–161 (2019).
 33. Zioui, D. *et al.* Membranes based on polymer miscibility for selective transport and separation of metallic ions. *J. Hazard. Mater.* **336**, 188–194 (2017).
 34. Villalobos, L. F., Yapici, T. & Peinemann, K.-V. Poly-thiosemicarbazide membrane for gold recovery. *Sep. Purif. Technol.* **136**, 94–104 (2014).
 35. Atia, A. A. Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films. *Hydrometallurgy* **80**, 98–106 (2005).
 36. Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W. & Kolev, S. D. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science* **415–416**, 9–23 (2012).
 37. Vera, R., Fontàs, C., Galceran, J., Serra, O. & Anticó, E. Polymer inclusion membrane to access Zn speciation: Comparison with root uptake. *Sci. Total Environ.* **622–623**, 316–324 (2018).
 38. Song, J. *et al.* A critical review on membrane extraction with improved stability: Potential application for recycling metals from city mine. *Desalination* **440**, 18–38 (2018).
 39. Bessbousse, H., Verchère, J.-F. O. & Lebrun, L. Characterisation of metal-complexing membranes prepared by the semi-interpenetrating polymer networks technique. Application to the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* **187**, 16–28 (2012).
 40. Konishi, S., Saito, K., Furusaki, S. & Sugo, T. *Binary metal-ion sorption during permeation through chelating porous membranes. Mem. Scien. J.* **111**, (1996).
 41. Kojima, T., Takano, T. & Komiyama, T. *Selective permeation of metal ions through cation exchange membrane carrying N-(8-quinolyI)-sulfonamide as a chelating ligand 1. Mem. Scien. J.* **102**, (1995).
 42. Suren, S., Pancharoen, U. & Kheawhom, S. Simultaneous extraction and stripping of lead ions via a hollow fiber supported liquid membrane: Experiment and modeling. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 2584–2593 (2014).
 43. Mohammed, A. A., Selman, H. M. & Abukhanafer, G. Liquid surfactant membrane for lead separation from aqueous solution: Studies on emulsion stability and extraction efficiency. *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 6923–6930 (2018).
 44. Manawi, Y. *et al.* Enhancing lead removal from water by complex-assisted filtration with acacia gum. *Chem. Eng. J.* **352**, 828–836 (2018).
 45. Saarinen, H. *et al.* Equilibrium and Structural Studies on Metal Complexes of Oxime Ligands. Formation of Nickel(II) Complexes of Two Methyl-Substituted Pyridine Oxime Ligands in Aqueous Solution. *Acta Chem. Scand.* **52**, 1209–1213 (1998).

46. Saarinen, H. *et al.* Complex Formation between Copper(II) and 2-Aminoacetamidoxime and Its N-Methylated Derivatives. *Acta Chem. Scand.* **40a**, 396–401 (1986).
47. Salonen, M., Saarinen, H. & Mutikainen, I. Equilibrium and structural studies of copper(II) and nickel(II) complexes with pyridine-2,6-diamidoxime in aqueous solution. *J. Coord. Chem.* **61**, 1462–1474 (2008).
48. Wojciechowska, I., Wieszczycka, K., Aksamitowski, P. & Wojciechowska, A. Copper recovery from chloride solutions using liquid extraction with pyridinecarboximidamides as extractants. *Sep. Purif. Technol.* **187**, 319–326 (2017).
49. Shakerian, F. *et al.* Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. *TrAC Trends Anal. Chem.* **83**, 55–69 (2016).
50. Rao, T. P., Kala, R. & Daniel, S. Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics. *Anal. Chim. Acta* **578**, 105–116 (2006).
51. Fan, H. T., Li, J., Li, Z. C. & Sun, T. An ion-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent prepared by hydrothermal assisted surface imprinting technique for selective removal of cadmium (II) from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 3815–3822 (2012).
52. Mokhtar, M., Dickson, S. E., Kim, Y. & Mekky, W. Preparation and characterization of ion selective membrane and its application for Cu²⁺ removal. *J. Ind. Eng. Chem.* **60**, 475–484 (2018).
53. Irving, H. & Williams, R. J. P. 637. The stability of transition-metal complexes. *J. Chem. Soc.* 3192 (1953). doi:10.1039/jr9530003192
54. Pourreza, N., Rastegarzadeh, S. & Larki, A. Nano-TiO₂ modified with 2-mercaptobenzimidazole as an efficient adsorbent for removal of Ag(I) from aqueous solutions. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 127–132 (2014).
55. Tao, H. C., Gao, Z. Y., Ding, H., Xu, N. & Wu, W. M. Recovery of silver from silver(I)-containing solutions in bioelectrochemical reactors. *Bioresour. Technol.* **111**, 92–97 (2012).
56. Gatemala, H., Ekgasit, S. & Wongravee, K. High purity silver microcrystals recovered from silver wastes by eco-friendly process using hydrogen peroxide. *Chemosphere* **178**, 249–258 (2017).
57. Xiong, C. *et al.* Selective recovery of silver from aqueous solutions by poly (glycidyl methacrylate) microsphere modified with trithiocyanuric acid. *J. Mol. Liq.* **254**, 340–348 (2018).
58. Peron, J. *et al.* Properties of Nafion®NR-211 membranes for PEMFCs. *J. Memb. Sci.* **356**, 44–51 (2010).
59. Banerjee, S. & Curtin, D. E. Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells. *J. Fluor. Chem.* **125**, 1211–1216 (2004).
60. Hu, J., Zhang, H., Xu, W., Yuan, Z. & Li, X. Mechanism and transfer behavior of ions in Nafion membranes under alkaline media. *J. Memb. Sci.* **566**, 8–14 (2018).

61. Natarajan, G., Tay, S. B., Yew, W. S. & Ting, Y.-P. Engineered strains enhance gold biorecovery from electronic scrap. *Miner. Eng.* **75**, 32–37 (2015).
62. Knochel, P. *et al.* Highly functionalized organomagnesium reagents prepared through halogen-metal exchange. *Angewandte Chemie - International Edition* **42**, 4302–4320 (2003).
63. Gutsche, C. *Fundamentos de Química Orgánica*. España: Editorial Reverté S.A., 237–240 p. (1979). ISBN-9788429174762.
64. Krapcho, A. P. Recent synthetic applications of the dealkoxycarbonylation reaction. Part 2. Dealkoxycarbonylations of β -keto esters, α -cyanoesters and related analogues. *Arkivoc* **2007**, 54 (2007).
65. Polyzos, A., O'Brien, M., Petersen, T. P., Baxendale, I. R. & Ley, S. V. The Continuous-Flow Synthesis of Carboxylic Acids using CO₂ in a Tube-In-Tube Gas Permeable Membrane Reactor. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 1190–1193 (2011).
66. Dauben, H. J. & McCoy, L. L. N-Bromosuccinimide. I. Allylic Bromination, a General Survey of Reaction Variables. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4863–4873 (1959).
67. Durst, H. *Química Orgánica Experimental*. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 223-229 P. (2007). ISBN-9788429171556.
68. Griffin, R. *Química Orgánica Moderna*. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 399 p. (1981). ISBN-9788429172102.
69. Harris, D. *Análisis Químico Cuantitativo*. 6 edición. España: Editorial Reverté S.A., 321 p. (2007). ISBN-9788429172249.
70. Inbaraj, B. S., Wang, J. S., Lu, J. F., Siao, F. Y. & Chen, B. H. Adsorption of toxic mercury(II) by an extracellular biopolymer poly(γ -glutamic acid). *Bioresour. Technol.* **100**, 200–207 (2009).
71. Zhang, J. *et al.* Dual lixiviant leaching process for extraction and recovery of gold from ores at room temperature. *Hydrometallurgy* **144–145**, 114–123 (2014).
72. Zi, F. *et al.* Environmentally friendly extraction of gold from refractory concentrate using a copper – ethylenediamine – thiosulfate solution. *J. Clean. Prod.* **214**, 860–872 (2019).
73. Specht, C., Cattrall, R. W., Spassov, T. G., Spassova, M. I. & Kolev, S. D. Polymer inclusion membranes as substrates for controlled in-situ gold nanoparticle synthesis. *React. Funct. Polym.* **130**, 81–89 (2018).
74. Silva, N. F. D. *et al.* In situ formation of gold nanoparticles in polymer inclusion membrane: Application as platform in a label-free potentiometric immunosensor for Salmonella typhimurium detection. *Talanta* **194**, 134–142 (2018).
75. Ya, Y., Bonggotgetsakul, N., Cattrall, R. W. & Kolev, S. D. The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymer inclusion membrane using EDTA as the reducing agent. *J. Memb. Sci.* **379**, 322–329 (2011).
76. Guo, W. *et al.* Cellulose-based ionic liquids as an adsorbent for high selective recovery of gold. *Miner. Eng.* **125**, 271–278 (2018).

77. Rahmani-Sani, A. *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid. *J. Hazard. Mater.* **286**, 152–163 (2015).