

PREPARACION Y UTILIZACION DE UNA RESINA QUELANTE EN LA ADSORCION DE IONES METALICOS SOBRE DESECHOS CATALITICOS Y SU POSIBLE REUTILIZACION

F. PEREZ S.*D. GARCIA* ,J. DE AVILA C.*

*Universidad Del Atlantico, Facultad De Quimica Y Farmacia
Barranquilla, Colombia , S.A.,CARRERA 43 N° 50 - 53 ,A. A. 1890, Tel : 57 / 95 / 3566030

RESUMEN.

Con el objeto de preparar una resina quelante, Bis - (fosfoniometil) amina utilizando la etilendiamina como cavidad de coordinación, y luego evaluar su capacidad de adsorción sobre iones metálicos presentes en desechos catalíticos industriales se estableció el presente estudio, evaluando además su reutilización. Se partió de un poliestireno lineal, el cual se sometió a una clorometilación, se le introdujeron ciertos ligados como etilendiamina y grupos fosfonio. Posteriormente se eligió el pH que presentaba mayor capacidad de adsorción para los iones cobre, níquel y cobalto, utilizando sus sales metálicas en forma de cloruro (0,2 M) y el método de equilibrio tipo BATCH, durante 12 horas. Elegido el pH se determinó la capacidad de adsorción sobre los desechos catalíticos industriales (cobre - magnesio y raney - níquel) de la empresa Monómeros Colombo - Venezolanos. Una vez utilizada la resina, se volvió a ensayar sobre la sal de cobre para comprobar su reutilización. Todo lo anterior se caracterizó con técnicas espectroscópicas: Infrarrojo y absorción atómica.

INTRODUCCION

Por mucho tiempo las industrias se han ocupado insistentemente en la búsqueda de mecanismos que permitan aprovechar al máximo sus desechos, evitando con esto la contaminación ambiental, para así cumplir las exigencias de las normas establecidas.

Un procedimiento de gran beneficio en la recuperación de iones metálicos sobre desechos industriales es la utilización de resinas quelantes, por los bajos costos que involucra en comparación con otras técnicas (1-4). Con la síntesis de una resina quelante, se pretende evaluar su capacidad de adsorción, sobre desechos catalíticos que contienen cierta cantidad de iones metálicos y determinar si es factible su reutilización. La adsorción de metales se constituye hoy en día en una labor de importancia económica, debido al costo que conlleva la recuperación de metales y a la necesidad de reciclar los desechos industriales; además la recuperación en fase sólida tiene la gran ventaja, en la facilidad de separación del polímero insoluble, evitando engorrosos procedimientos de separación, pérdida de reactivos caros y contaminaciones ambientales (5-15). Para llevar a cabo el presente trabajo se tomaron muestras de catalizadores que contienen cobre, cobalto y níquel de las bodegas de almacenamiento en Monómeros Colombo - Venezolanos, se aislaron, se eligió el pH adecuado -para la adsorción de cada ión sobre la resina sintetizada previamente, verificándose su reutilización, lo anterior se evaluó mediante análisis por absorción atómica. La síntesis de la resina se realizó a partir de un polímero lineal mediante procesos

de clorometilación y aminación respectivamente, caracterizándolo mediante análisis espectroscópico infrarrojo.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del clorometil metileter (CMME) (16,17)

A una mezcla de metanol y paraformaldehído, se le burbujeó ácido clorhídrico anhidro, hasta lograr la formación de dos capas bien definidas; posteriormente se bidestiló la capa superior y se recogió la fracción del destilado entre 58 - 60°C. Esta síntesis se efectuó con todas las medidas de seguridad (gafas, guantes y máscaras para vapores orgánicos), ya que el producto obtenido es muy tóxico.

Clorometilación del poliestireno (16,17)

El poliestireno lineal se funcionalizó con el CMME, utilizando $ZnCl_2$ anhidro. En el producto se determinó el contenido de Cloro, el grado de funcionalización y el grado de entrecruzamiento, como se muestra en la tabla 1.

TABLA 1. Caracterización del Poliestireno clorometilado a 48°C durante 5 horas.

MUESTRA	%Cl	G.F. ^a (meq.Cl/g resina)	G.E. ^b (mmol CH ₂ /g resina)
Poliestireno lineal clorometilado con CMME.	8,76	2,47	0,3905

^a = G.F. = Grado de funcionalización

^b = G.E = Grado de entrecruzamiento, como reacción secundaria en el proceso de clorometilación. (13)

Preparación de la base de schiff 1,6 bis-(2-hidroxifenil) - 2,5 - diaza - 1,5 - hexadieno (18,19).

Se obtuvo por condensación de 0,4 moles de etilendiamina y 0,8 moles de salicilaldehído en etanol absoluto.

Preparación de la resina poliestireno - base de schiff (20)

La base de schiff se adicionó al poliestireno clorometilado e hinchado en dioxano y se colocó a reflujo durante 48 horas, con agitación constante - a 100°C. El producto se extrajo en un equipo soxhlet con acetona durante 6 horas y luego con dioxano por 12 horas.

Preparación de la resina poliestireno - etilendiamina (20).

Esta resina se obtuvo por hidrólisis de la anterior con ácido clorhídrico 6,4283N, durante 24 horas y con agitación continua. El producto se lavó con etanol, éter etílico, hidróxido de sodio y agua destilada hasta la neutralidad.

Preparación de la resina bis - (fosfoniometil) amina (20).

Se obtuvo por reacción a reflujo del poliestireno - etilendiamina, con una mezcla de ácido fosforoso y ácido clorhídrico 6,4283N, durante 3 horas con agitación continua.

Evaluación de la capacidad de quelación de la resina bis - (fosfoniometil) amina (2,15-21).

La cantidad de ión metálico absorbido en un gramo de resina seca, se determinó como función del pH, mediante el siguiente procedimiento: A un gramo de resina se le adicionaron 100 ml de una solución 0,2 M (amortiguada) del ión metálico y se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Luego se lavó con agua.

Evaluación de la resina preparada sobre desechos industriales (catalizadores de Cu^{2+} Y Ni^{2+})^{2,15-21}

El procedimiento realizado para evaluar la capacidad de adsorción de la resina Bis - (fosfoniometil) amina sobre los desechos catalíticos fue idéntico al procedimiento descrito en el numeral anterior, escogiéndose sólo un valor de pH (óptimo) para cada catalizador.

- a) Para níquel, se pesaron 1,578g de muestra del catalizador Raney Níquel (74% de níquel) y se mezclaron con 6,19 de HCl 6,4283

complementándose el volumen hasta 100 ml con solución tamponada (pH = 5,6).

- b) Para cobre, se pesaron 2,64g de muestra del catalizador cobre-magnesio (48% de cobre) y se mezclaron con 6,23 ml de HCl 6,4283 N complementándose el volumen hasta 100 ml con solución tamponada (pH = 5).

La evaluación de la resina con el catalizador de Cobalto no se realizó debido a que la capacidad de adsorción para este ion fue nula, cuando se evaluó con la sal de CoCl_2 anhidro.

Reutilización de la resina bis - (fosfoniometil) amina (15-21).

Una vez utilizada la resina en la adsorción de cobre y deadsorbido éste con HCl, se volvió a utilizar en la adsorción de este mismo ion por haber presentado mayor afinidad con la resina. La adsorción se realizó por el método Batch, el cual consiste en agitar la resina en una solución tampón del metal en exceso hasta alcanzar el estado de equilibrio entre los iones intercambiables de la resina y los iones de la solución, durante 12 horas y a pH definido (donde se presentó mayor adsorción para cobre). Se deadsorbió con HCl 2.0252 N (50ml) y se determinó la cantidad de metal por espectroscopia de absorción atómica.

La resina utilizada previamente en el proceso de adsorción y deadsorción del ión cobre se lavó con agua destilada y se seco a 70°C x 2 hr. Se pesaron 0,1063g de resina Bis (Fosfoniometil) amina y 3.4122 de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Con esta última se prepararon 100 ml de una solución tamponada 0.2 M a pH = 5, mezclándose con la resina y procediéndose tal como en la evaluación de la capacidad de quelación, anteriormente descrito.

Esquema de las reacciones químicas en la obtención de la resina

Estas reacciones se presentan en la Figura 1 y corresponden al proceso de Síntesis química en la obtención de la resina [Bis (fosfoniometilamina)], posteriormente evaluada sobre los iones metálicos (Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+}).

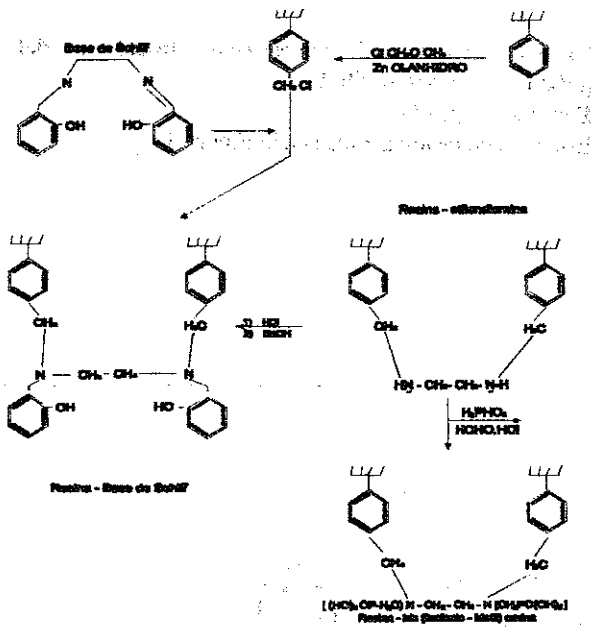


Figura 1. Esquema de las reacciones para la preparación de la resina-bis (fosfonio metil) amina

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización espectroscópica del CMME Sintetizado.

Espectroscopía IR.

La interpretación del espectro IR (Figura 2). Se representa en la Tabla 2.

TABLA 2. Principales asignaciones de señales para el espectro IR del CMME (Ver Figura 2).

FRECUENCIA cm^{-1}	ASIGNACION
2940	Estiramiento asimétrico del CH_3
2865	Estiramiento simétrico del CH_3
2840	Estiramiento simétrico del CH_2
1450	Flexión asimétrica del CH_3
1400	Flexión simétrica del CH_3
1130	Estiramiento asimétrico C-O-C
998	Estiramiento simétrico C-O-C
800	Estiramiento C-Cl

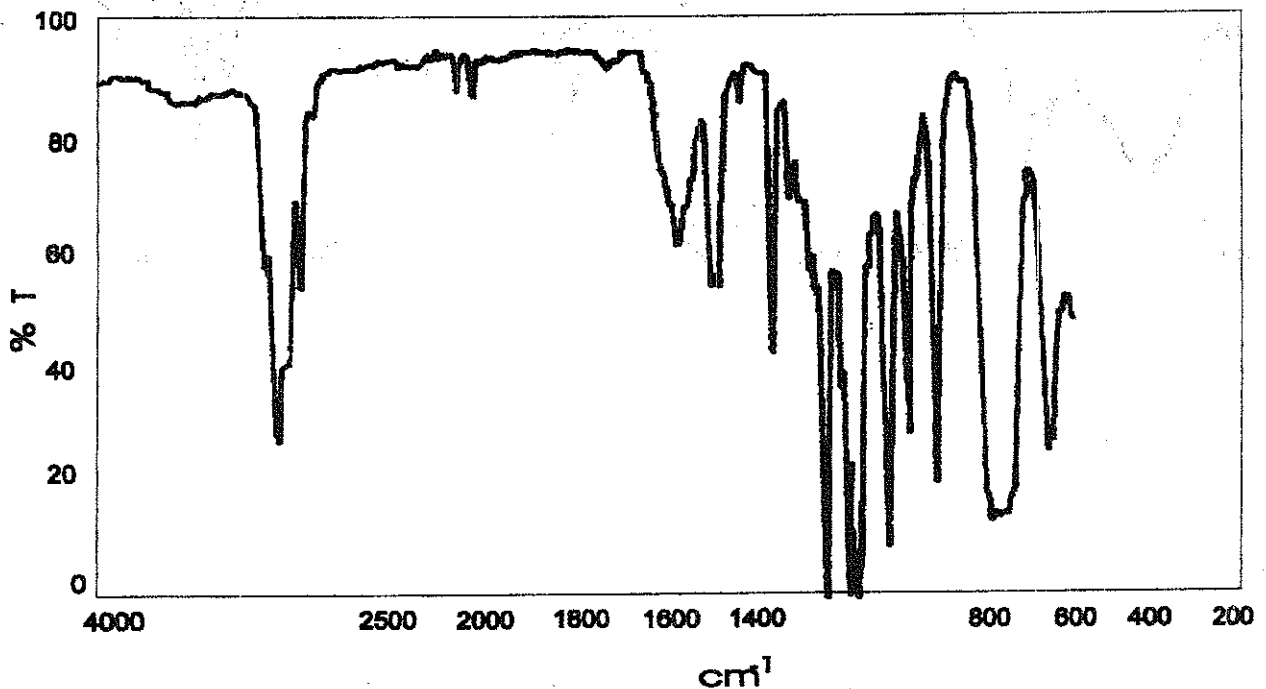


Figura 2. Espectro IR del CMME.

Las asignaciones de las bandas del espectro I.R. corresponden con el de la literatura, indicando que el compuesto sintetizado fue el CMME.22

Caracterización del poliestireno lineal y del poliestireno clorometilado
Espectroscopia IR.
Esta interpretación aparece en la Figura 3.

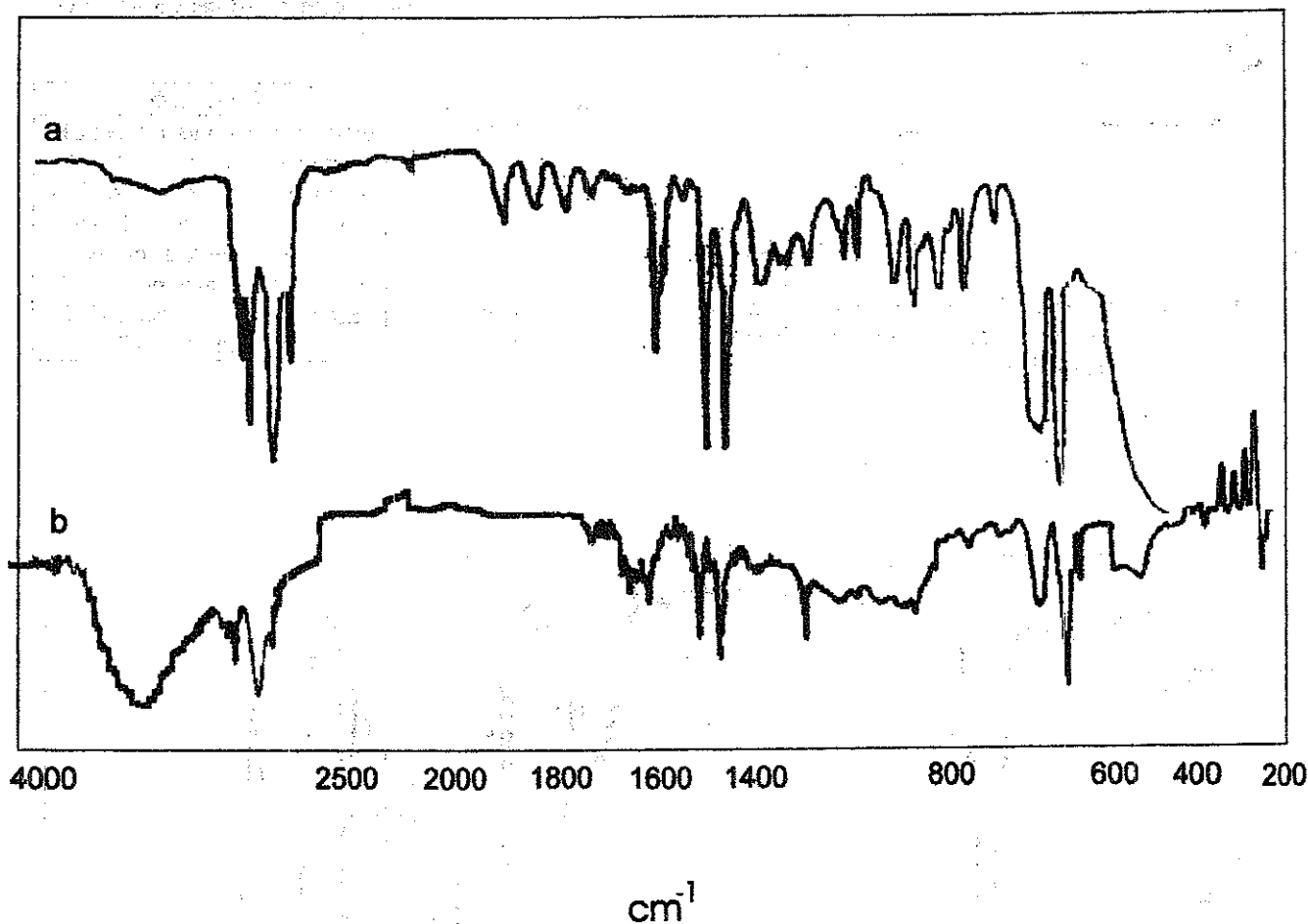


Figura 3. Espectro IR de : a. Poliestireno Lineal.
b. Poliestireno Clorometilado.

Al realizar la comparación espectral entre el poliestireno clorometilado (3b) y el poliestireno lineal (3a) se observó la presencia del grupo clorometilo por la aparición de una banda en 1260 cm^{-1} ; también aparece un estiramiento C-Cl a 660 cm^{-1} .

Las monosustituciones aromáticas del benceno (1935 a 1740 cm^{-1}) se afectaron por la introducción del grupo clorometilo, indicando una sustitución para-aromática;(23) esto posiblemente debido a que las posiciones orto y meta se ven afectadas por el efecto estérico del resto de cadenas poliméricas.

Caracterización de la base de schiff preparada.

Espectroscopia IR.

La interpretación del espectro IR (Figura 4) se indica en la Tabla 3.

TABLA 3. Principales asignaciones de señales para el espectro IR. de la base de Schiff (Ver Figura 4).

FRECUENCIA cm^{-1}	ASIGNACION
3420	Estiramiento N-H una sola banda
3000	Estiramiento C-H aromático
2910	Estiramiento CH_2 asimétrico
2840	Armónicos de aromaticidad
2310 y 2100	Estiramiento C=N
1710	Estiramiento C=C en el anillo
1630	Flexión OH (Fenólica)
1410	Flexiones C - N
1360	
1280	
1220	
1160	
1130 y 1120	Tensión C - N - C (doblete)
810 y 740	Estiramiento C - H fuera del plano.

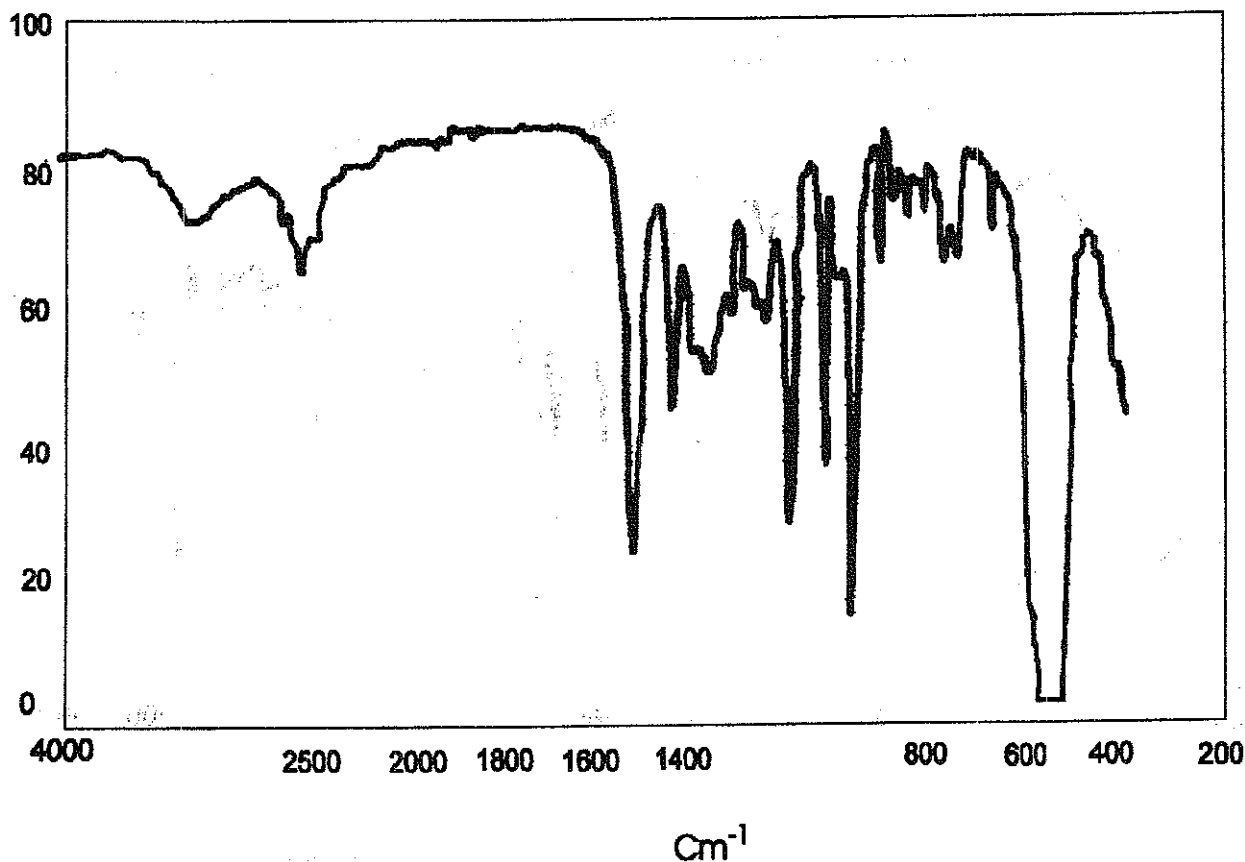


Figura 4. Espectro IR de la Base Schiff.

Teniendo en cuenta los aspectos físicos; color (amarillo), forma (escamas), textura (suave); fisicoquímico (punto de fusión = 127-128°C); resultado estequiométrico (rendimiento de reacción = 97.1%) y apoyado en el análisis riguroso del espectro IR, se puede afirmar que la condensación de la etilendiamina-salicilaldehído se realizó.

Caracterización de la resina poliestireno - base de schiff

Espectroscopia IR.

Este se muestra en la Figura 5.

Al comparar el espectro IR del poliestireno clorometilado (Figura 5a) y el poliestireno - base de schiff (Figura 5b), se destaca la siguiente:

- Alargamiento de las bandas en 1620 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} debida al grupo C=N del ligando incorporado.
- Desplazamiento a frecuencia más alta de la banda en 1260 cm^{-1} a 1250 cm^{-1} y alargamiento de la misma por salida de cloro e ingreso de nitrógeno.
- Aparición de una banda en 1360 cm^{-1} que corresponde aun estiramiento C - N aromático.
- Aparición de una banda bien definida a 870 cm^{-1} debido a la incorporación del grupo amino al poliestireno clorometilado.

Lo anterior permite confirmar que se realizó la síntesis del poliestireno-base de schiff a partir del poliestireno clorometilado.

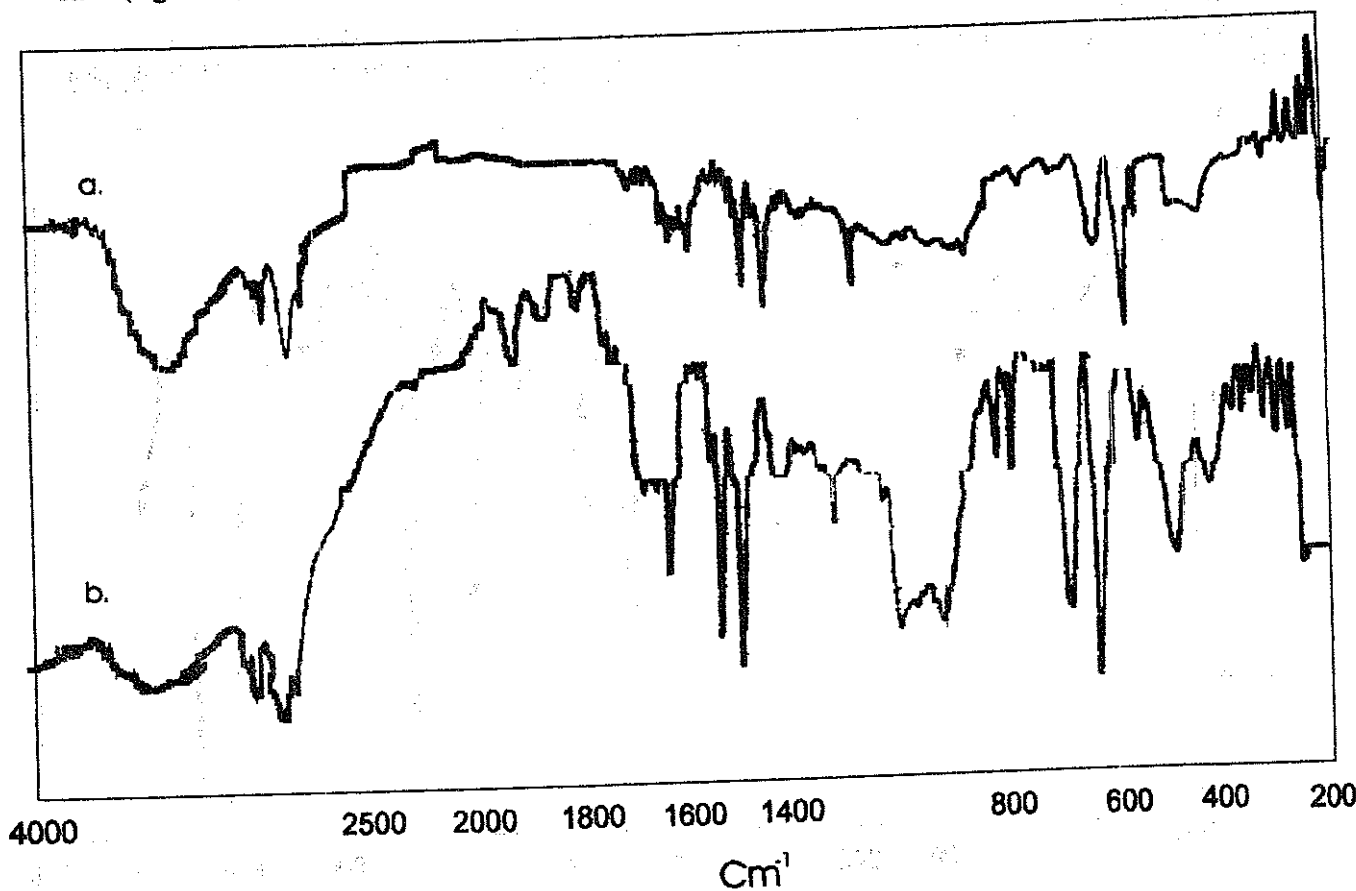


Figura 5. Espectro IR de : a. Poliestireno Clorometilado.
b. Poliestireno - Base Schiff.

Caracterización de la resina poliestireno-etilendiamina preparada por espectroscopía IR.

La interpretación de este espectro (Figura 6) se resume en la Tabla 4.

TABLA 4. Principales asignaciones de señales para el espectro IR. de la resina etilendiamina (Ver Figura 6).

FRECUENCIA cm ⁻¹	ASIGNACION
3400	Estiramiento N - H simétrico
3020	Estiramiento C - H aromático
2920	Estiramiento CH ₂ asimétrico
1600	Flexión NH ₂
1490	Estiramiento C = C en el anillo
1370 - 1260	Flexión C - N
695	Estiramiento C - H fuera del plano

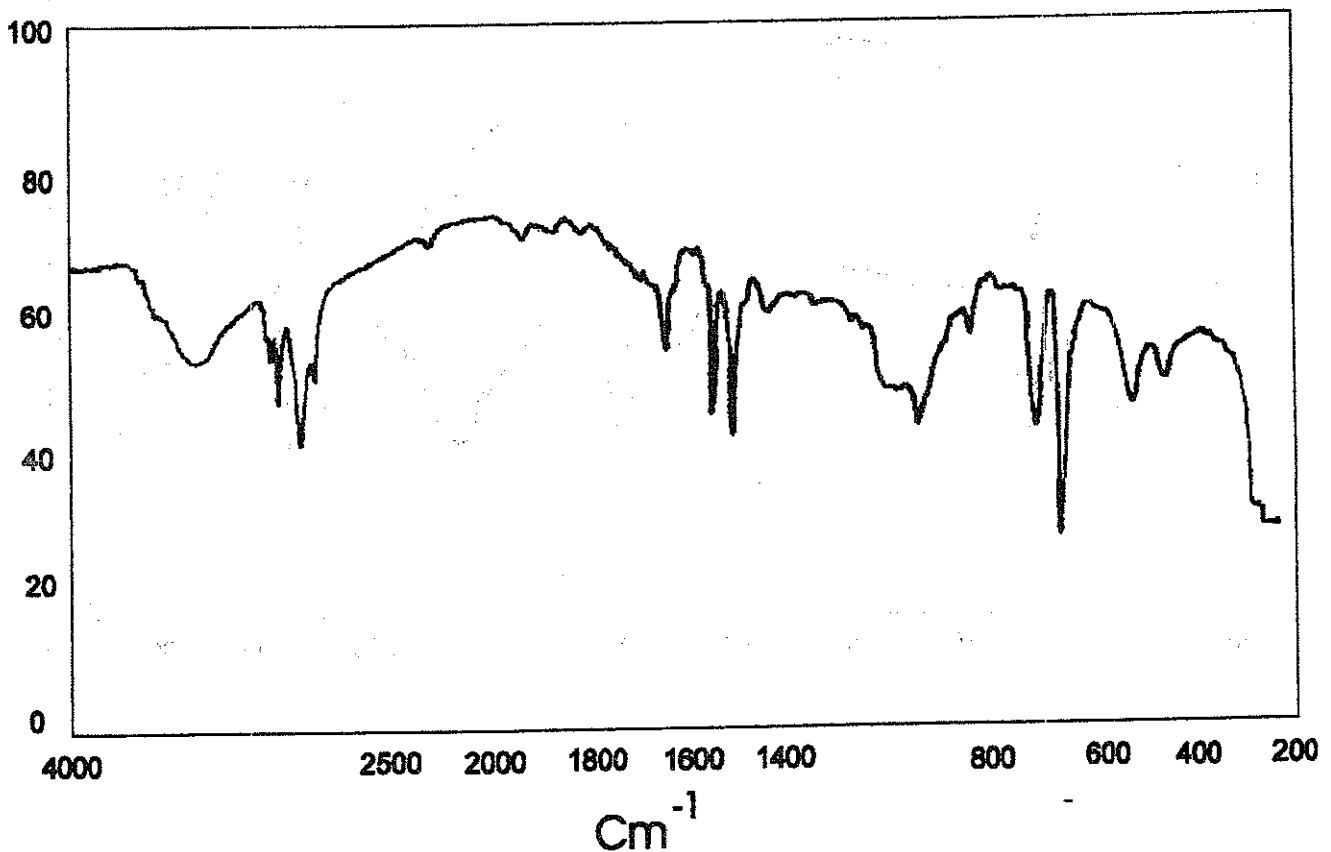


Figura 6. Espectro IR de la Resina Poliestireno - Etilendiamina.

Caracterización de la resina bis-(fosfoniometil) amina por espectroscopía IR

El espectro IR se muestra en la Figura 7.

Al comparar el espectro IR de la resina etilendiamina (Figura 7a) y la resina Bis-(fosfoniometil) amina (Figura 7b) se puede apreciar lo siguiente:

- Aparición de una banda fuerte asignada al grupo $P=O$ (1090 cm^{-1}), por introducción del grupo fosfonio.

- La banda entre $2500 - 2000\text{ cm}^{-1}$ se asigna al grupo P-OH con puente de Hidrógeno.
- La banda en 3400 se torna más ancha e intensa y corresponde al grupo OH de la sustitución en el ligando.
- Hay modificación en la señal a 1370 cm^{-1} de la resina etilendiamina, la cual aparece a una frecuencia más baja 1380 cm^{-1} .
- Desaparición de la señal en 1260 cm^{-1} de la resina etilendiamina debido posiblemente a una deformación del ángulo de enlace C - N.
- La banda que aparece a 1025 cm^{-1} se acorta por la formación de un nuevo enlace (metilfosfonio).

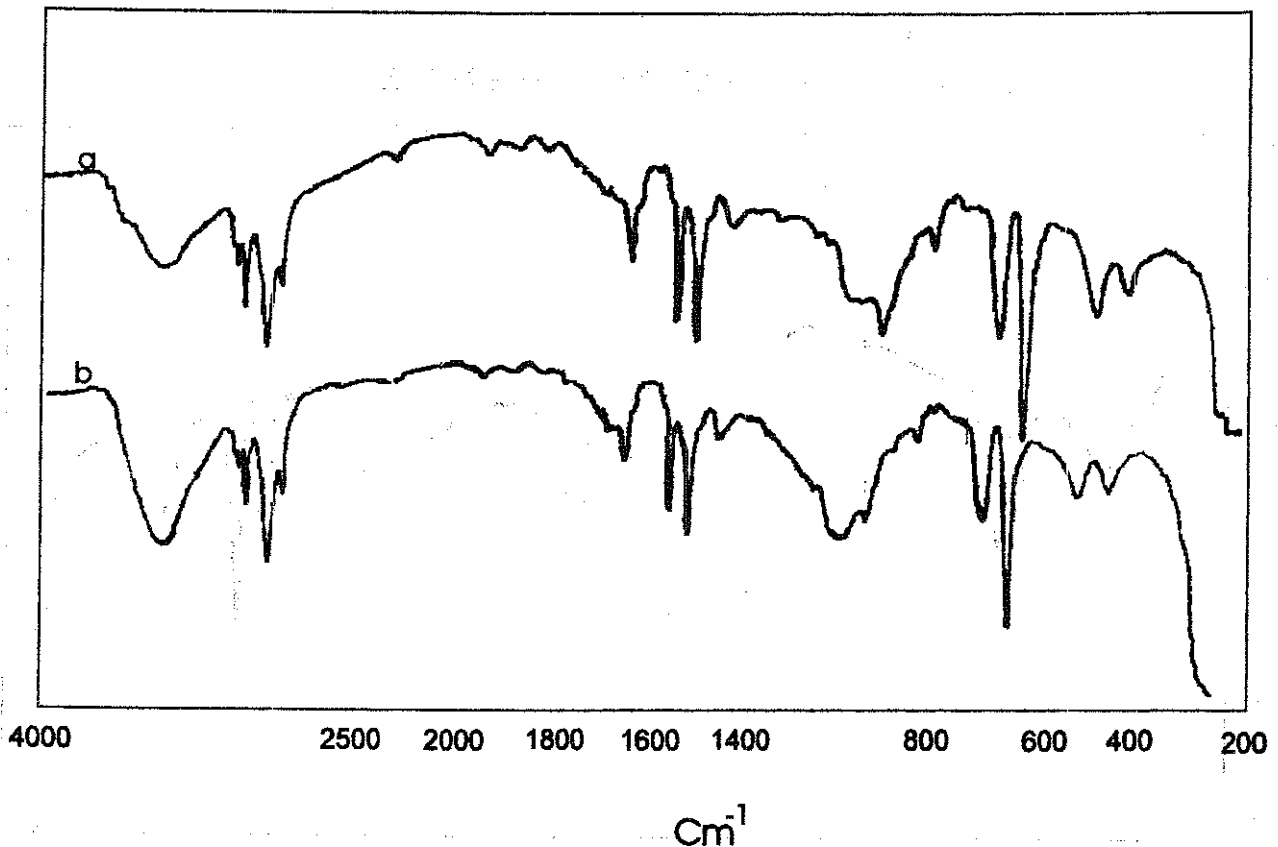


Figura 7. Espectro IR de : a. Resina Poliestireno - Etilendiamina.
b. Resina Poliestireno Bis - (Fosfoniometil) amina.

Contenido de nitrógeno en las resinas preparadas (23,24)

Se determinó el porcentaje de nitrógeno incorporado con la finalidad de establecer si los grupos CH_2Cl reaccionaron totalmente y calcular la cantidad de ligando incorporado al poliestireno, utilizando las siguientes fórmulas:

$$\%N = \frac{mEq \text{ de Nitrógeno} \times 0,014}{W \text{ muestra}} \times 100 \quad [1]$$

$$\text{Cantidad de ligando incorporado} = \frac{\%N}{14 \times n} \times 10 \quad [2]$$

(m mol/g resina)

Donde: %N = porcentaje de Nitrógeno en la a.
n = número de nitrógenos en el ligando.

Los resultados se muestran en la tabla 5.

TABLA 5. Determinación cuantitativa de Nitrógeno de las resinas quelantes preparadas.

RESINA	%NITROGENO	CANTIDAD DE LIGANDO INCORPORADO (m mol/g de resina).
Poliestireno-base de Schiff	6.01	2.15
Poliestireno-etilen- diamina	13.69	4.89
Poliestireno-bis (Fosfoniometil) amina	5.49	2.12

Evaluación de la capacidad de quelación de la resina bis - (fosfoniometil) amina.

Espectroscopía LR.

Se muestran los espectros en la figura 8, e indican que existió coordinación de los iones metálicos cobre y níquel, mientras que para el ión cobalto, la resina no

experimentó ningún tipo de cambio. Las señales más importantes que demuestran posible coordinación son:

- Desaparición de la pequeña banda ubicada entre 2500 a 2000 cm^{-1} , atribuida al grupo P-O-H.
- Desaparición de la señal asignada al grupo P = O (1090 cm^{-1}), debido presumiblemente a la adsorción de los iones metálicos cobre o níquel.

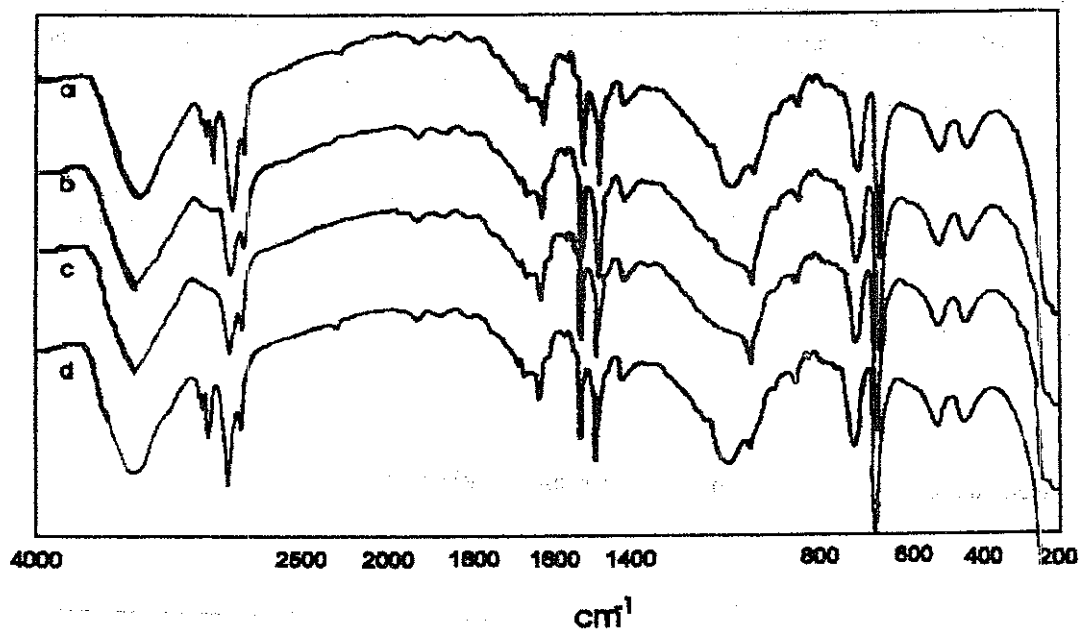


Figura 8. Espectro IR de a. Resina - Bis - (fosfoniometil) amina.
b. Resina - B F M A Cobre II
c. Resina - B F M A Niquel II
d. Resina - B F M A Cobalto II

Espectroscopía de absorción atómica.

Los resultados correspondientes a la capacidad de adsorción (mmol/g de resina) de la resina Bis-(Fosfoniometil) amina aparecen en la tabla 6.

Esta tabla indica que el ion metálico Cobre (II) fue el que más se adsorbió a un pH de 5; es decir presentó la mayor capacidad de quelación (8.97mmol/g), mientras

que el Cobalto no presentó capacidad de coordinación a los pH ensayados.

Además, se muestran las curvas de adsorción (figura 9) y éstas reflejan claramente que el orden de afinidad para la resina Bis (fosfoniometil) amina es Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

TABLA 6. Capacidad de adsorción de la resina Poliestireno-Bis (Fosfoniometil) amina por los iones Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} en función del pH.

METAL	pH	CAPACIDAD DE ADSORCION (mmol/g)
Cobre	3.11	0.0187
	3.80	0.0262
	4.20	0.0344
	4.80	0.0556
	5.00	8.9701
Niquel	4.00	0.0031
	4.40	0.0071
	4.80	0.0102
	5.4	0.0176
	5.6	0.0194
Cobalto	3.11	-
	3.60	-
	4.20	-
	4.60	-
	5.00	-

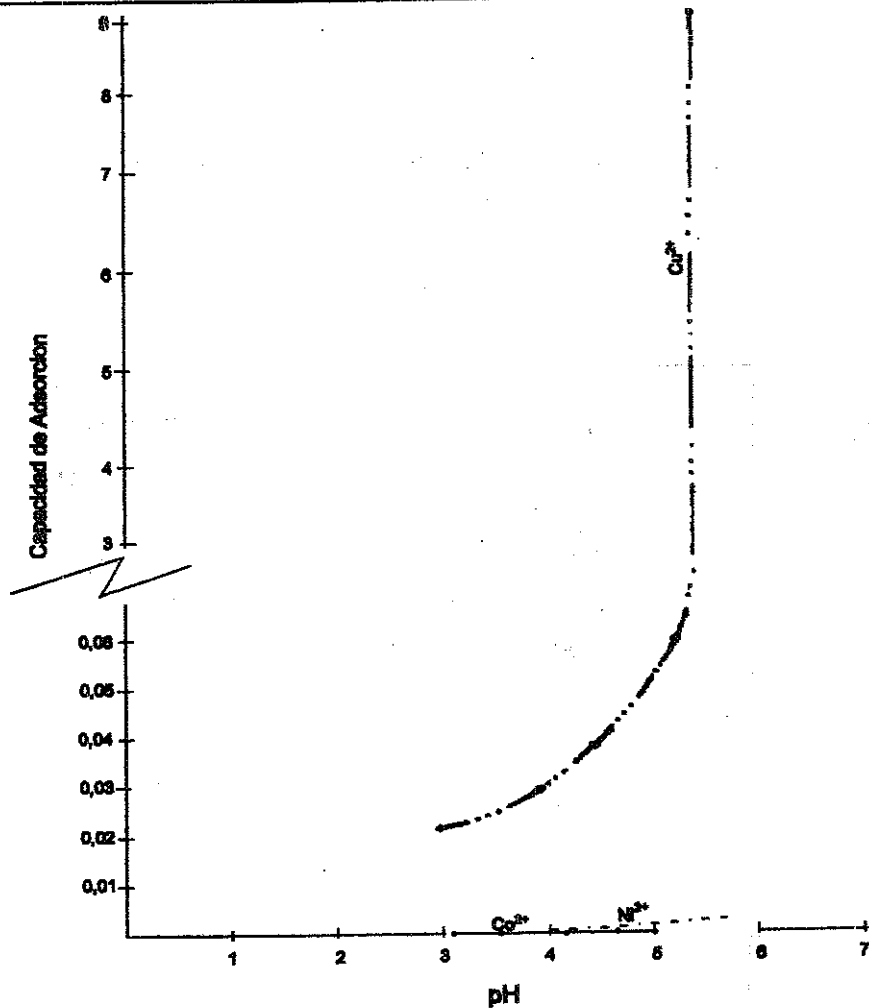


Figura 9. Curvas de pH vs capacidad de adsorción de los iones metálicos de la resina Poliestireno Bis (fosfoniometil) amina.

Evaluación de la resina preparada sobre desechos industriales (catalizadores de Cu²⁺ y Ni²⁺)

Se caracterizó por espectroscopía infrarroja Figura 10, indicando que se adsorbe Cobre y Níquel. Además, se muestran en la Tabla 7 los resultados obtenidos por espectroscopía de absorción - atómica.

Según las especificaciones para los catalizadores Cobre-Magnesio y Níquel de Raney, éstos no sólo contenían los metales Cobre y Níquel respectivamente, sino porcentajes de otros metales en proporción menor a los anteriores, por tal razón aparecen registrados metales como Hierro y Magnesio para los cuales la resina tuvo cierta afinidad y que fueron tenidos en cuenta para el análisis por absorción atómica.

TABLA 7. Capacidad de adsorción de la resina poliestireno - Bis - (fosfoniometil) amina sobre los iones metálicos presentes en los catalizadores cobre-magnesio y raney-níquel a pH definido.

CATALIZADOR	pH	METAL	CAPACIDAD DE (mmol/g)
Cobre-Magnesio	5.0	Cobre	1.0503
		Magnesio	0.0282
Raney-Níquel	5.6	Níquel	0.0071
		Hierro	0.0028

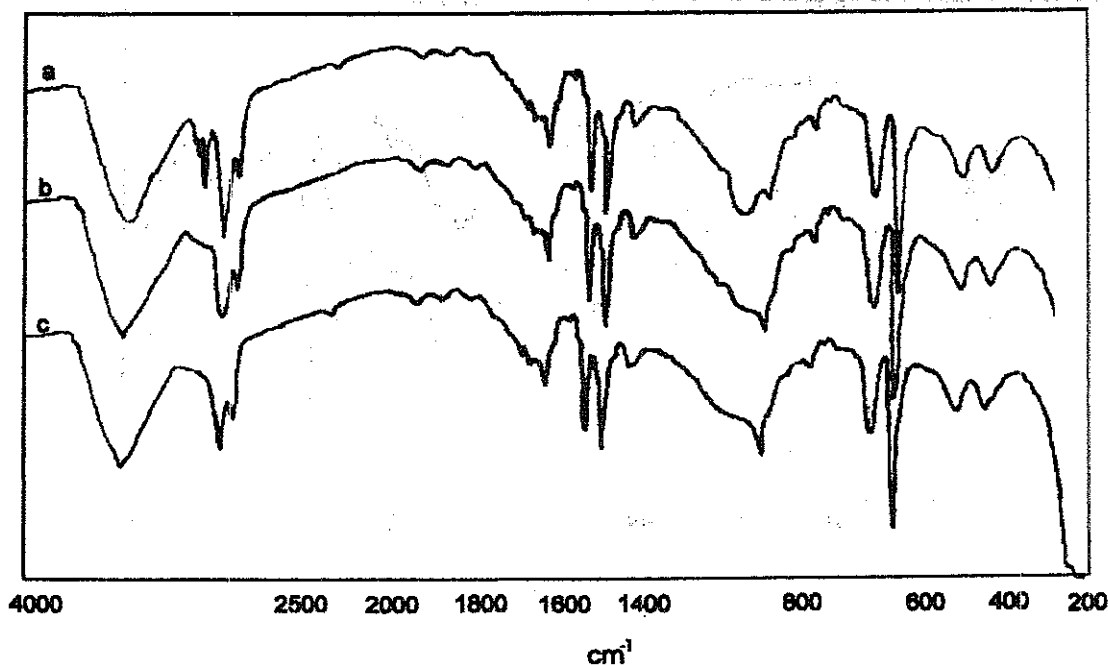


Figura 10. Espectro IR a. Resina - Bis (fosfoniometil) amina
 b. Resina - B F M A cobre II en el catalizador.
 c. Resina - B F M A níquel II en el catalizador.

Reutilización de la resina bis (fosfoniometil) amina

Se le practicaron dos caracterizaciones por espectroscopía infrarroja; una con el metal Cobre adsorbido, para el cual presenta adsorción y otra con este mismo metal junto deadsorbido (elución con HCl 2N y lavado con agua). Este se presenta en la figura 11 e indica que la resina vuelve a su estado inicial. En la tabla 8 se exponen los resultados obtenidos por espectroscopía por absorción atómica (determinación cuantitativa).

Se puede observar que la resina sigue conservando su capacidad de coordinación por el ión cobre (II), aunque en menor proporción con respecto a la primera utilización. Su capacidad de adsorción se ve disminuida aproximadamente en un 52%.

TABLA 8. Capacidad de adsorción de la resina PS-Bis-(Fosfoniometil) amina reutilizada sobre ion Cobre (II) a pH 5.0

METAL	CONCENTRACION (ppm)	PESO DE LA RESINA	VOLUMEN DEL ELUATO (ml)	CAPACIDAD DE ADSORCION (mmol/g resina)
Cobre	315.56	0.1063	100	4.6720

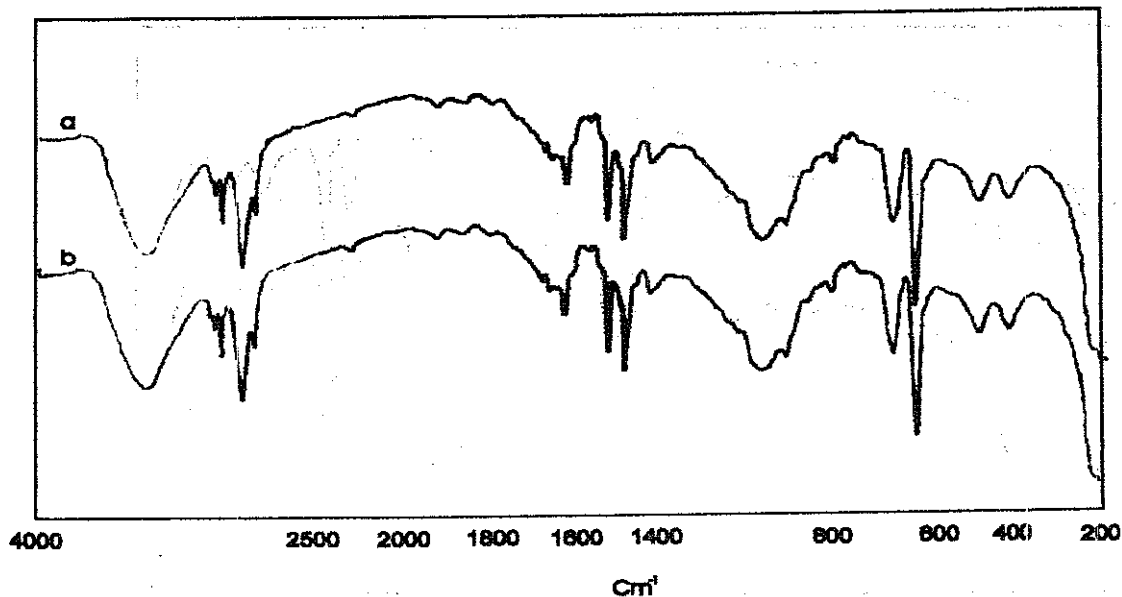


Figura 11. Espectro IR de :
a. Resina - B F M A
b. Resina - B F M A (reutilizada y deadsorbida)

CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en esta investigación podemos destacar las siguientes conclusiones:

- La resina evaluada muestra una capacidad quelante para los iones cobre (II) y níquel (II), destacándose principalmente la adsorción del ión cobre. En cuanto al cobalto (II) la capacidad de adsorción fue nula a los pH ensayados, esto posiblemente se debió a la baja funcionalización del poliestireno durante la clorometilación.
- La adsorción de iones metálicos sobre desechos catalíticos (cobre - magnesio y níquel de raney) muestra buenos resultados, para cobre y níquel, aunque su capacidad de quelación en comparación a las sales puras resulta baja, esto debido a la presencia de otros metales en estos catalizadores (magnesio, hierro).
- Se comprueba que la resina preparada se puede reutilizar, debido a que sigue conservando su capacidad de adsorción, aunque en menor grado.

ABSTRACT

The present work was planned with the aim of preparing a chelant-resin, Bis-(fosfonio metil) amine, using ethilén diamine as a coordinating cavity, for evaluating its adsorption capacity on metallic ions present in industrial catalysts and its possibilities of being reused.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos:

- A VICTOR THOWINSSON LINERO, Ingeniero Metalúrgico, Jefe del Departamento de Fertilizantes de la empresa Monómeros Colombo-Venezolanos.
- A GENISBERTO BARRETO RODRIGUEZ, Químico Farmacéutico, Jefe del Area de Alimentos y Medicamentos, Universidad del Atlántico.
- A JAIRO ROBLES MENDIVIL, Ingeniero Químico, Jefe del Laboratorio, Monómeros Colombo-Venezolanos.
- A LUIS GULFO CABALLERO, Ingeniero Químico, Gerente Técnico, Monómeros Colombo-Venezolanos.
- A GUILLERMO MIRANDA MEDINA, Supervisor Administrativo Monómeros Colombo-Venezolanos.
- A JOSE URIEL OSPINA, Técnico Químico, Monómeros Colombo-Venezolanos.
- A HANAEL OJEDA MORENO, Químico Farmacéutico, Profesor de Química Analítica Cuantitativa, Universidad del Atlántico.
- A RITA HERRERA, Químico Farmacéutico, Directora de Producción, Laboratorios PROCAPS.
- A SIMON NEFTALI PARDO, Ingeniero Químico, Gerente de Investigaciones, NALCO.
- A JORGE QUINTANA, Analista Químico, Laboratorio de Análisis Instrumental, NALCO.
- A FREDDY MENGUAL, Gerente de SAYBOL LTDA.
- A La Facultad de Química y Farmacia de la Universidad del Atlántico.

BIBLIOGRAFIA

1. R.S. Drago, and J.H. Gaul, A versalite aproach for investigating site separation in functionalized organic polymer containing certain donor groups, *Inorg. Chem*, 18(7): 2019-2023, 1979.
2. T.M. Suzuki, and T. Yokohama, Preparation and chelation properties of polystyrene resins containing diethylenetriamina derivates, *Polyhedron*, 3(8): 939-945, 1984.
3. J. Font, Química en fase sólida, *Investigación y Ciencia*, p 8-16, 1983.
4. A. Akelah, and D. C. Sherrington, Application of funcionalized polymers in organic synthesis, *Chem. Rev.*, 81(6): 557 - 587, 1981.
5. R.B. Merrifield, Solid phase peptide synthesis: the synthesis of a tetrapeptide, *J. Am. Chem. Soc.*, 85: 2149 - 2154, 1963.
6. D. C. Sherrington, Preparation, modification and characterisation of polymer - supported species, *British polymer journal*, 16: 164 - 172, 1984.
7. J. M. Frechet, Synthesis and aplications of organic polymers as supports an protecting groups, *Tetrahedron*, 37(4): 663 - 683, 1981.
8. C. P. Tnosis, Catalysis on polymeric matrices, *J. Chem. Educ*, 61(6): 479 - 483, 1984.
9. G. Manecke, and P. Reuter, Reactions on and with polymers, *Pure and appl. Chem.*, 51: 2313 - 2330, 1979.
10. M.A. Kraus, and A. Patchornic, Polymeric reagents, *J. Pol. Sci Macromolecular Reviews*, 15: 55 - 105, 1980.
11. K. Geckeler, et al. Preparation and aplication of water-soluble polymer-metal complexes, *Pure and Appl. chem.*, 52: 1883-1905, 1980.
12. G. D. Jones, Chloromethylation of polystyrene, *Ind. and Eng. Chem.*, 44(11): 2686 - 2692, 1952.
13. S. Belfer, and R. Glzman, Structural transformations during chloromethylation of flexible polystyrene Net-Works, in: *J. Appl. Pol. Sci.*, 25: 2241 -2263, 1980.
14. A. Carpov, C. Luca, and V. Barboiu, . On the reaction of linear and crosslinked polystyrene with 1,4 Bis (Chloromethoxy) butane, *J. Pol. Sci pol. Chem.*, 22: 269 - 275, 1984.

15. A.A. Efendiev, and V.A. Kabanov., Selective polymer complexons prearranged for metal ions sorption, in: pure and appl. chem., 54 (11): 2077 - 2092, 1982.
16. K.W. Pepper,; H.M. Paisley, and M.A. Young. Properties of ion - exchange resins in relation to their structure. Part VI. Anion - exchange resins derived from styrene -divinyl-benzene copolymers, in: J. Chem. Soc., p. 4097 - 4105, 1953.
17. F. Pérez S., y E. Páez M., Síntesis de resinas quelantes del poliestireno para la adsorción selectiva de metales, Tesis (magister en química), UIS: 374 p, Bucaramanga, 1990.
18. W.M. Coleman, and L.T. Taylor., Pentadentate ligands: Nickel (II) complexes of the linear schiff base and diethylenetriamine and 2,2 Bis (aminopropyl) amine, in: Inorg. Chem., 10(10): 2195 - 2199, 1971.
19. L. Sacconi; P. Mann Manelli, and U. Campigli, . Complexes of nickel (II) with schiff bases formed from salicylaldehydes and N-substituted ethylen-diamine, in: Inorg. Chem., 4(6): 818 - 822, 1965.
20. T. Yokoyama, , et. al. Preparation and chelation properties of polystyrene - divinylbenzene copolymer resins containing pyridylamines, salicylamine, and 2-phenylamine, Bull. Chem.Soc. JPN, 56: 463 - 466, 1983.
21. L.R. Melby., Polymers for selective chelation of transition metal ions, J. Am. Chem. Soc. 97(14): 4044 - 4052, 1975.
22. SADTLER STANDARD SPECTRA, Sadtler research Laboratories, Filadelfia.
23. C. E. Calderón, Manual para la interpretación de espectros infrarrojos. Universidad Nacional, Bogotá, 1985.
24. F.D. Snell and L.S. Ettie, Encyclopedia of industrial chemical analysis, interscience publishers, 18: 334, New York, 1973.
25. Shriner, Fuson Y Curtin. Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos, Limusa, México, 1977.