



**POLITECHNIKA
BYDGOSKA**
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

RADA NAUKOWA DYSZYPLINY NAUKI CHEMICZNE

ROZPRAWA DOKTORSKA

w formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów
naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne

mgr inż. Daria Bożejwicz

**ZASTOSOWANIE WYBRANYCH LIGANDÓW W PROCESACH
SEPARACYJNYCH (EKSTRAKCYI ROZPUSZCZALNIKOWEJ,
TRANSPORCIE JONÓW METALI PRZEZ POLIMEROWE MEMBRANY
INKLUZYJNE, ADSORPCJI) DO USUWANIA METALI
d-ELEKTRONOWYCH Z WODNYCH ROZTWORÓW**

*Application of selected ligands in separation processes (solvent
extraction, transport of metal ions through polymer inclusion
membranes, adsorption) for removal of d-electron metal ions from
aqueous solutions*

DZIEDZINA: NAUKI ŚCISŁE I PRZYRODNICZE
DYSZYPLINA: NAUKI CHEMICZNE

PROMOTOR

DR HAB. MAŁGORZATA A. KACZOROWSKA, PROF. PBŚ
POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
UL. SEMINARYJNA 3, 85-326 BYDGOSZCZ

PROMOTOR POMOCNICZY

DR INŻ. KATARZYNA WITT
POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
UL. SEMINARYJNA 3, 85-326 BYDGOSZCZ

Bydgoszcz, 2023

Załącznik nr 3 do
Instrukcji drukowania, gromadzenia, rejestrowania
i udostępniania rozpraw doktorskich przez rady naukowe
dyscyplin (dyscyplin artystycznych) prowadzących
postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora

Podziękowania

Pani Promotor
Dr hab. Małgorzacie A. Kaczorowskiej, prof. PBŚ
oraz Pani Promotor Pomocniczej
dr inż. Katarzynie Witt
składam serdeczne podziękowania za cenne uwagi,
wsparcie merytorczne,
cierpliwość oraz wszelką pomoc
okazaną mi podczas realizacji niniejszej rozprawy.

*Pragnę również podziękować mojej **Rodzinie i Bliskim***
za wsparcie, cierpliwość i wiarę w moje możliwości.

„Trzeba mieć wytrwałość i wiarę w siebie.
Trzeba wierzyć, że człowiek jest do czegoś zdolny i osiągnąć to za wszelką cenę”
Maria Skłodowska-Curie

Załącznik nr 3 do
Instrukcji drukowania, gromadzenia, rejestrowania
i udostępniania rozpraw doktorskich przez rady naukowe
dyscyplin (dyscyplin artystycznych) prowadzących
postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora

Spis treści

1.	Wstęp.....	7
2.	Wykaz dorobku naukowego stanowiącego cykl publikacji rozprawy doktorskiej	9
3.	Uzasadnienie spójności cyklu publikacji rozprawy doktorskiej.....	13
3.1.	Wykaz skrótów i symboli.....	15
3.2.	Hipoteza badawcza, cel i zakres badań	17
CZEŚĆ TEORETYCZNA.....		19
4.	Metody usuwania jonów metali z roztworów wodnych.....	19
5.	Powszechnie stosowane ekstrahenty/nośniki jonów metali w procesach separacyjnych.....	19
6.	Charakterystyka procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej (SE).....	23
7.	Charakterystyka stosowanych procesów separacyjnych	25
7.1.	Transport jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne (TP).....	26
7.2.	Sorpcja jonów metali na polimerowych membranach (AP).....	28
8.	Charakterystyka stosowanych w pracy ekstrahentów/nośników jonów metali.....	30
8.2.	2,6-Diaminopirydyna i jej pochodne	30
8.2.	2-Benzoilopirydyna	31
8.3.	<i>N,N'</i> -bis-(salicylideno)etylenodiamina	31
8.4.	Aromatyczne β -diketony	31
8.5.	Chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy.....	32
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA		33
9.	Materiały stosowane podczas badań	33
9.1.	Synteza pochodnych 2,6-bis(benzoilo-R)amino)pirydyny (gdzie R = H, 4-CH ₃ , 4-N(CH ₃) ₂)...	33
9.2.	Wykaz związków chemicznych pełniących rolę ekstrahenta/nośnika jonów metali w niniejszych badaniach.....	34
10.	Warunki prowadzenia ekstrakcji rozpuszczalnikowej	37
11.	Warunki prowadzenia procesów separacyjnych: AP i TP.....	40
12.	Wyniki przeprowadzonych procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej	43
13.	Wyniki przeprowadzonych procesów separacyjnych.....	50
PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I Dyskusja		60
14.	Podsumowanie wyników badań	60
15.	Dorobek naukowy nie wchodzący w skład niniejszej rozprawy doktorskiej	66
16.	Literatura	69
17.	Streszczenie	83
18.	Abstract	84
19.	Załączniki	85

19.1. Kopie artykułów naukowych, rozdziałów w monografiach naukowych oraz otrzymanych patentów stanowiących cykl publikacji rozprawy doktorskiej.....	85
19.2. Oświadczenie Autora rozprawy doktorskiej	329
19.3. Oświadczenia Współautorów artykułów naukowych.....	335

1. Wstęp

Wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego związkami metali, w tym metali ciężkich, jest spowodowany przede wszystkim działalnością człowieka i stanowi zasadniczy problem współczesnej gospodarki zarządzania odpadami. Metale ciężkie lub metale toksyczne przedostają się do środowiska, jako zanieczyszczenia w wyniku działalności człowieka, takiej jak rolnictwo, przemysł produkcyjny, w szczególności przemysł chemiczny, hutniczy, galwaniczny i farmaceutyczny. Metale trafiają do organizmu człowieka poprzez wdychanie, połykanie lub wchłanianie przez skórę. Wyniki badań dowodzą, że metale ciężkie stają się toksyczne dopiero, gdy nie są metabolizowane przez organizm, gromadzą się wówczas w tkankach miękkich. Zatem toksyczność metali zależy od wielkości wchłoniętej dawki, drogi narażenia i czasu trwania narażenia. Kontakt z metalami ciężkimi może prowadzić do różnych zaburzeń i powodować nadmierne uszkodzenia organizmu spowodowane stresem oksydacyjnym. Stres oksydacyjny powstaje wówczas, gdy zostaje zaburzona równowaga między ubocznymi produktami przemian metabolicznych (wolnymi rodnikami) a możliwością ich usuwania przez organizm [10, 132, 141]. Ponadto nadmierna ekspozycja na działanie metali ciężkich może przyczynić się do rozwoju chorób nowotworowych. Metale w organizmie mogą wywoływać natychmiastowe ostre zatrucia (np. As, Zn, Cd, Cu i Hg) oraz zatrucia przewlekłe (np. As, Zn, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Co, Ni, Mn, Se, Fe oraz Ag) [107]. Determinuje to konieczność ich usuwania z wodnych roztworów m.in. ze ścieków, czy z osadów. Metale ciężkie występują w ściekach w postaci różnych związków chemicznych rozpuszczonych, wytrąconych, współtrąconych z tlenkami innych metali, zaadsorbowanych lub związanych z pozostałościami biologicznymi. Mogą występować one między innymi w postaci tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, związków organicznych, w postaci kompleksów humusowych oraz związków z cukrami złożonymi [50, 137, 172]. Ze względu na złożony charakter zanieczyszczeń zawierających jony metali, systematyczny wzrost ilości generowanych ścieków i konieczność ich właściwego oczyszczania, prowadzi się badania mające na celu opracowanie nowych, efektywnych, ekonomicznych i przyjaznych dla środowiska metod usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Opracowanie wydajnych i bezpiecznych dla środowiska technik separacji jonów metali i modyfikacja już wykorzystywanych rozwiązań są również niezwykle istotne z powodu wyczerpujących się zasobów naturalnych cennych rud metali (np. metali kolorowych, metali szlachetnych) oraz ograniczonego dostępu do naturalnych źródeł tych surowców [40, 128, 172]. Obecnie intensywnie poszukuje się sposobów ich odzysku, a także możliwości ponownego użycia jonów metali pochodzących z odpadów, np. ze zużytego sprzętu elektronicznego i elektrycznego (WEEE) czy ścieków. Na szczególną uwagę zasługują odpady WEEE, które są współcześnie traktowane, jako wtórne źródło cennych metali, a kwestie ich odzysku z odpadów zostały ujęte w unijnych przepisach, np. w Dyrektywie 2012/19/EU [38]. Do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych wykorzystuje się różne metody, np. strącanie chemiczne, wymianę jonową, procesy ekstrakcji, filtrację membranową, flokulację i adsorpcję [9, 33]. Procesy odzysku cennych metali, np. szlachetnych z odpadów pochodzących z WEEE prowadzi się między innymi, wykorzystując metody hydrometalurgiczne, w przypadku których konieczne jest zastosowanie środków ługujących (np. mocnych zasad, mocnych kwasów itp.) pozwalających na „przeniesienie” pożądanych składników do roztworu [135]. Zarówno procesy usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych (np. ścieków), jak i odzysk jonów metali szlachetnych i kolorowych z roztworów uzyskanych w wyniku ługowania odpadów WEEE mogą być prowadzone przy wykorzystaniu tradycyjnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej (SE) oraz procesów separacyjnych (SP), takich jak

adsorpcja (AP) jonów metali na polimerowej membranie (PM) lub/i transport (TP) jonów metali przez polimerową membranę inkluzyjną (PIM). W przypadku tych metod kluczową rolę odgrywa właściwy dobór związku chemicznego, który pełni funkcję ekstrahenta/nośnika jonów metali. Związki te powinny między innymi, cechować się wysoką efektywnością oraz selektywnością, brakiem rozpuszczalności w wodzie, dostępnością lub prostą syntezą oraz stosunkowo niską ceną.

W niniejszej rozprawie opisującej cykl powiązanych ze sobą tematycznie publikacji przedstawiono wyniki badań, dotyczących możliwości zastosowania wybranych związków chemicznych umożliwiających wiązanie jonów metali z wodnych roztworów. W tym celu za pomocą 2,6-diaminopirydyny (2,6-DAP) i jej wybranych pochodnych, tj. (2,6-(*N,N'*-dibenzoilo)-diaminopirydyny, 2,6-bis(4-metylobenzoilo)-diaminopirydyny, 2,6-bis(4-dimetyloaminobenzoilo)-diaminopirydyny, 2,6-bis(4-metoksybenzoilo)-diaminopirydyny, a także komercyjnie dostępnych związków: 2-benzoilopirydyny (2-BP), *N,N'*-bis(salicylideno)etylenodiaminy (salen), aromatycznych β -diketonów (benzoiloacetonu (BA) i dibenzoilometanu (DBM)) oraz chlorku triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego (Cyphos IL 101) przeprowadzono procesy usuwania jonów metali z wodnych roztworów. Wszystkie badane związki są stosunkowo tanie (komercyjnie dostępne lub otrzymywane w wyniku prostej syntezy chemicznej). Ponadto, wykazano, że posiadają zdolność tworzenia kompleksów z jonami różnych metali, co pozwoliło na wykorzystanie ich w procesach SE, AP lub/i TP. W przypadku każdego z badanych związków, stosowanych technik separacyjnych (ekstrakcja rozpuszczalnikowa, procesy separacyjne) oraz usuwanych jonów metali niezbędna jest optymalizacja warunków prowadzenia danego procesu. Wyniki przeprowadzonych badań potencjalnie mogą przyczynić się do wyznaczenia nowego kierunku w badaniach dotyczących separacji jonów metali z roztworów wodnych za pomocą prostych ligandów. Szczególnie istotne jest wykorzystanie tych związków w badanych procesach separacyjnych (AP, TP) ze względu na ograniczenie ilości toksycznych rozpuszczalników w porównaniu z tradycyjną ekstrakcją rozpuszczalnikową, a także możliwość przeprowadzenia procesu desorpcji. Proces desorpcji umożliwia przeniesienie jonów metali z powierzchni membran/materiałów sorpcyjnych do innego rozpuszczalnika o mniejszej objętości, a następnie ponowne wykorzystanie, po wcześniejszej regeneracji membrany/materiału sorpcyjnego.

Niezmiernie ważne jest to, aby stosowane metody odzysku oraz usuwania jonów metali z wodnych roztworów wpisywały się w nurt tzw. „zielonej chemii” [22], co zostało osiągnięte w badanych procesach separacyjnych poprzez ograniczenie stosowania toksycznych rozpuszczalników, możliwość wielokrotnego wykorzystania polimerowych membran czy usunięcie jonów metali ciężkich i metali kolorowych z roztworów wodnych za pomocą badanych ekstrahentów/nośników jonów metali. Ponadto na szczególną uwagę zasługują otrzymane w wyniku prostej syntezy pochodne 2,6-bis((benzoilo-R)amino)pirydyny (R=H, 4-CH₃, 4-N(CH₃)₂) oraz 2,6-bis(4-metoksybenzoilo)-diaminopirydyna, które zostały po raz pierwszy wykorzystane, jako ekstrahenty w ekstrakcji rozpuszczalnikowej i jako nośniki podczas sorpcji oraz transportu wybranych jonów metali z wodnych roztworów.

2. Wykaz dorobku naukowego stanowiącego cykl publikacji rozprawy doktorskiej

W niniejszym rozdziale przedstawiono wykaz dorobku naukowego będącego podstawą rozprawy doktorskiej pt.: „Zastosowanie wybranych ligandów w procesach separacyjnych (ekstrakcji rozpuszczalnikowej, transporcie jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne, adsorpcji) do usuwania metali d-elektronowych z wodnych roztworów” stanowiącej cykl tematycznie powiązanych ze sobą osiągnięć naukowych. W tabelach 1 - 4 zestawiono wykaz artykułów naukowych, rozdziałów w monografiach naukowych oraz uzyskanych patentów.

Tabela 1. Wykaz artykułów naukowych dotyczących prac eksperymentalnych, stanowiących cykl tematycznie powiązanych publikacji rozprawy doktorskiej.

Lp.	Artykuł naukowy	Oznaczenie artykułu naukowego
1	Bożejewicz D. , Witt K., Kaczorowska M.A., The comparison of the removal of copper(II) and zinc(II) ions from aqueous solution using 2,6-diaminopyridine in a polymer inclusion membrane and in a classic solvent extraction, Desalination and Water Treatment, 2021, 214, 194-202, doi:10.5004/dwt.2021.26659, 100 pkt. MEiN, IF=1,273 .	<u>A1</u>
2	Bożejewicz D. , Ośmiałowski B., Kaczorowska M.A., Witt K., 2,6-Bis((benzoyl-R)amino)pyridine (R = H, 4-Me, and 4-NMe ₂) derivatives for the removal of Cu(II), Ni(II), Co(II), and Zn(II) ions from aqueous solutions in classic solvent extraction and a membrane extraction, Membranes, 2021, 11(4), 233, doi:10.3390/membranes11040233, 100 pkt. MEiN, IF=4,562 .	<u>A2</u>
3	Bożejewicz D. , Witt K., Kaczorowska M.A., Urbaniak W., Ośmiałowski B., The application of 2,6-bis(4-methoxybenzoyl)-diaminopyridine in solvent extraction and polymer separation for the recovery of Au(III), Ag(I), Pd(II) and Pt(II) ions from aqueous solution, International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22, 9123, doi:10.3390/ijms22179123, 140 pkt. MEiN, IF=6,208 .	<u>A3</u>
4	Bożejewicz D. , Witt K., Kaczorowska M.A., Ośmiałowski B., The copper(II) ions solvent extraction with a new compound: 2,6-bis(4-methoxybenzoyl)-diaminopyridine. Processes, 2019, 7(12), 954, doi:10.3390/pr7120954, 70 pkt. MEiN, IF=2,753 .	<u>A4</u>
5	Kaczorowska M. A., Bożejewicz D. , Witt K., Urbaniak W., New application of 2-benzoylpyridine – efficient removal of silver ions from acidic aqueous solutions via adsorption process on polymeric material and classic solvent extraction, Chemical and Process Engineering, 2022, 43(3), 369-382, doi: 10.24425/cpe.2022.142280, 100 pkt. MEiN, IF=0,679 .	<u>A5</u>

6	Witt K., Kaczorowska M.A., Bożejwicz D. , Urbaniak W., Efficient recovery of noble metal ions (Pd^{2+} , Ag^+ , Pt^{2+} , and Au^{3+}) from aqueous solutions using <i>N,N'</i> -bis(salicylidene)ethylenediamine (salen) as an extractant (classic solvent extraction) and carrier (polymer membranes), <i>Membranes</i> , 2021, 11(11), 863, doi:10.3390/membranes11110863, 100 pkt. MEiN, IF=4,562 .	<u>A6</u>
7	Witt K., Bożejwicz D. , Kaczorowska M.A., <i>N,N'</i> -bis(salicylidene)ethylenediamine (salen) as an active compound for the recovery of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions, <i>Membranes</i> , 2020, 10(4), 60, doi:10.3390/membranes10040060, 100 pkt. MEiN, IF=4,106 .	<u>A7</u>
8	Radzymińska-Lenarcik E., Witt K., Bożejwicz D. , Selective transport of copper(II) ions across polymer inclusion membrane with aromatic β -diketones as carriers, <i>Physicochemical Problems of Mineral Processing</i> , 2018, 54(3), 741-750, doi:10.5277/ppmp1868, 25 pkt. MEiN, IF=1,062 .	<u>A8</u>
9	Witt K., Urbaniak W., Kaczorowska M.A., Bożejwicz D. , Simultaneous recovery of precious and heavy metal ions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using polymer films containing Cyphos IL 101, <i>Polymers</i> , 2021, 13(9), 1454, doi:10.3390/polym13091454, 100 pkt. MEiN, IF=3,426 .	<u>A9</u>

Tabela 2. Wykaz przeglądowych artykułów naukowych stanowiących cykl tematycznie powiązanych publikacji rozprawy doktorskiej.

Lp.	Artykuł naukowy	Oznaczenie artykułu naukowego
1	Czajkowska A., Bożejwicz D. , Review of recovery methods of waste from industry and power plant service, <i>Rynek Energii</i> , 2019, 6(145), 67-76, 40 pkt. MEiN.	<u>A10</u>
2	Bożejwicz D. , Kaczorowska M.A., Witt K., Recent advances in the recovery of precious metals (Au, Ag, Pd) from acidic and WEEE solutions by solvent extraction and polymer inclusion membrane processes – a mini-review, <i>Desalination and Water Treatment</i> , 2022, 246, 12-24, doi:10.5004/dwt.2022.27862, 100 pkt. MEiN, IF=1,234 .	<u>A11</u>
3	Kaczorowska M.A., Bożejwicz D. , Witt K., The application of polymer inclusion membranes for the removal of emerging contaminants and synthetic dyes from aqueous solutions – A mini review, <i>Membranes</i> , 2023, 13(2), 132, doi:10.3390/membranes13020132, 100 pkt. MEiN, IF=4,562 .	<u>A12</u>

Tabela 3. Wykaz rozdziałów w monografiach naukowych stanowiących cykl tematycznie powiązanych publikacji rozprawy doktorskiej.

Lp.	Rozdziały w monografiach	Oznaczenie rozdziału w monografii
1	Bożejwicz D. , Zastosowanie spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni w analizie procesów sorpcyjnych, Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, praca zbiorowa pod red. Prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego, 2022, 502-505, ISBN:978-83-227-9602-3, 20 pkt MEiN.	<u>R1</u>
2	Bożejwicz D. , A review on commonly used adsorbents using to remove metal ions from wastewater, Water supply and Wastewater Disposal: designing, construction, operation and monitoring. IV, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, pod red. Beaty Kowalskiej i Dariusza Kowalskiego, 2022, 7-24, ISBN: 978-83-7947-507-0, 20 pkt MEiN.	<u>R2</u>
3	Bożejwicz D. , Witt K., Kaczorowska M.A., Przegląd komercyjnych nośników stosowanych w polimerowych membranach inkluzyjnych do odzysku jonów metali nieżelaznych, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka niejedno ma imię”, Wydawnictwa Uczelniane UTP, pod red. Doroty Ślachciak i Patrycji Fereni-Morzyńskiej, 2019, 25-34, ISBN: 978-83-66530-06-5, 20 pkt MEiN.	<u>R3</u>
4	Bożejwicz D. , Use of polymer inclusion membranes for metals recovery, National Scientific Conferences Novel Trends of Polish Science, Zakopane, , pod red. Paweła Stolarczyka, 2018, 5-12, ISBN: 978-83-950109-9-6, 5 pkt MEiN.	<u>R4</u>
5	Bożejwicz D. , Witt K., Kaczorowska M. A., Charakterystyka budowy oraz procesów zachodzących wewnątrz polimerowych membran inkluzyjnych (PIM) stosowanych, jako przenośniki jonów metali. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka niejedno ma imię”, Wydawnictwa Uczelniane UTP, pod red. A. Filipiak, S. Sendel, P. Fereni-Morzyńska, 2018, 7-14, ISBN: 978-83-65603-67-8, 20 pkt MEiN.	<u>R5</u>

Tabela 4. Uzyskane patenty stanowiące podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej.

Lp.	Udzielony patent	Oznaczenie patentu
1	Bożejewicz D., Witt K., Ośmiałowski B., Kaczorowska M., Sposób odzyskiwania miedzi(II) z kwaśnych roztworów, zwłaszcza z roztworów odpadowych i potrawiennych. Polskie zgłoszenie patentowe nr P.431208 (2019). Polski patent PL 240363 (2022). Udzielenie ochrony: 2022.03.21 WUP.	<u>Z1</u>
2	Bożejewicz D., Witt K., Ośmiałowski B., Kaczorowska M. Sposób odzyskiwania jonów miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) i cynku(II) z wodnych roztworów. Polskie zgłoszenie patentowe nr P.436670 (2021). Polski patent PL 242122 (2023). Udzielenie ochrony: 2023.01.16 WUP 03/2023.	<u>Z2</u>

3. Uzasadnienie spójności cyklu publikacji rozprawy doktorskiej

Niniejsza rozprawa doktorska pt.: „Zastosowanie wybranych ligandów w procesach separacyjnych (ekstrakcji rozpuszczalnikowej, transporcie jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne, adsorpcji) do usuwania metali d-elektronowych z wodnych roztworów” stanowi spójny tematycznie cykl 12 artykułów naukowych, 5 rozdziałów w monografiach oraz dwóch uzyskanych patentów. Wszystkie z wymienionych prac eksperymentalnych są spójne tematycznie i dotyczą separacji jonów metali z wodnych roztworów za pomocą klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej lub/i procesów separacyjnych z wykorzystaniem różnych ligandów pełniących rolę odpowiednio ekstrahentów lub/i nośników jonów metali (artykuły naukowe od **A1** do **A9**). Ponadto, w artykułach **A10** - **A12** oraz w rozdziałach w monografiach **R2** - **R5** zaprezentowano przegląd najnowszych doniesień literaturowych, dotyczących separacji różnych jonów metali z wodnych roztworów z wykorzystaniem procesów separacyjnych, takich jak transport jonów metali przez polimerową membranę inkluzyjną czy sorpcję jonów metali z wodnych roztworów (**A10** i **A11**). Z kolei w pracy **A12** opisano zastosowanie PIMs do usunięcia zanieczyszczeń m.in. leków, pestycydów oraz barwników z wodnych roztworów, w tym ze ścieków. Natomiast w rozdziale **R1** przedstawiono najnowsze osiągnięcia w zakresie stosowania spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) podczas analizy procesów sorpcyjnych, począwszy od struktury materiałów sorpcyjnych, a skończywszy na określeniu mechanizmów procesu sorpcji.

Cykl publikacji jest wynikiem realizacji prac doświadczalnych, w których wykorzystano podobne techniki separacyjne, czyli ekstrakcję rozpuszczalnikową (artykuły naukowe **A1** – **A7**) oraz badane procesy separacyjne (artykuły naukowe **A1** – **A3**, **A5** – **A9**). Związki chemiczne zastosowane w trakcie prowadzonych badań, jako ekstrahenty/nośniki jonów metali zostały zastosowane do wiązania jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów. Są to zarówno nowe zsyntezowane związki chemiczne (artykuły naukowe **A2** – **A4**), jak i komercyjnie dostępne i znane (opisane w literaturze) nośniki jonów metali (artykuły naukowe **A1**, **A5** – **A9**). Zasadniczą nowością prowadzonych badań jest wykorzystanie po raz pierwszy, jako ekstrahentów i nośników jonów metali nowych, zsyntezowanych związków chemicznych (pochodnych 2,6-diaminopirydyny), jak również wykorzystanie w procesach separacyjnych dostępnych komercyjnie związków, które dotychczas nie były wykorzystywanych do usuwania określonych jonów metali.

Głównym substratem wykorzystanym podczas wszystkich syntez związków organicznych uwzględnionych w badaniach była 2,6-diaminopirydyna, którą również po raz pierwszy zastosowano w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej i podczas transportu jonów metali przez PIM w celu usunięcia jonów miedzi(II) i cynku(II) z wodnych roztworów modelowych [**A1**]. O wysokim potencjale i nowości prowadzonych badań eksperymentalnych świadczy uzyskany patent na podstawie zgłoszenia nr P.431208 pt. „Sposób odzyskiwania miedzi(II) z kwaśnych roztworów, zwłaszcza z roztworów odpadowych i potrawiennych” dotyczący wykorzystania 2,6-bis(4-metoksybenzoilo)diaminopirydyny, jako ekstrahenta [**Z1**]. Związek ten dzięki dobrym właściwościom kompleksującym, zastosowano nie tylko do odzysku jonów miedzi(II) za pomocą SE [**A4**], ale również podczas odzysku jonów metali szlachetnych (Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II)) metodą SE i AP [**A3**]. Ponadto, w pracach eksperymentalnych zastosowano dotychczas niewykorzystywane w procesach separacyjnych pochodne 2,6-diaminopirydyny, takie jak 2,6-bis((benzoilo-R)amino)pirydynę, gdzie R=H, 4-CH₃, 4-N(CH₃)₂, które były również opisane w kolejnym uzyskanym patencie (nr PL 242122) pt. „Sposób odzyskiwania jonów miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) i cynku(II) z wodnych roztworów” [**Z2**]. Prowadzone

badania dotyczyły zastosowania badanych pochodnych 2,6-DAP do usunięcia (SE, AP) jonów miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) i cynku(II) z wodnych modelowych roztworów [A2].

Z kolei komercyjnie dostępne związki chemiczne o znanych właściwościach kompleksujących, takie jak 2-BP, salen, BA i DBM, oraz Cyphos IL 101 wykorzystano do określenia ich zdolności separacyjnych względem dotychczas niebadanych jonów metali. Według dostępnego stanu wiedzy, w niniejszych badaniach 2-benzoilopirydynę po raz pierwszy zastosowano do usunięcia jonów miedzi(II) i srebra(I) z wodnych roztworów metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz podczas sorpcji na polimerowej membranie [A5]. Z kolei salen z powodzeniem zastosowano podczas separacji jonów metali szlachetnych (Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II) oraz jonów metali kolorowych (Ni(II), Cu(II), Zn(II)) z wodnych, modelowych roztworów metodą SE oraz AP [A6 - A7]. Natomiast benzoiloaceton i dibenzoilometan okazały się skutecznymi nośnikami jonów miedzi(II) z równomolowej mieszaniny jonów Cu(II)-Co(II)-Ni(II) podczas transportu jonów metali przez polimerową membranę inkluzyjną [A8], a Cyphos IL 101 z powodzeniem wykorzystano, jako nośnik w procesie sorpcji do odzysku szeregu jonów metali (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Sn(II), Pb(II), Au(III), Ag(I), Pd(II)) z roztworu uzyskanego w wyniku ługowania odpadów pochodzących z WEEE [A9].

Przedstawiony cykl artykułów naukowych, rozdziałów w monografiach oraz patentów stanowiących podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej tworzy również spójną całość w kontekście potencjalnych możliwości aplikacyjnych opisanych rozwiązań. Wykazano, że przy właściwym doborze warunków prowadzenia procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej i badanych procesów separacyjnych łatwo dostępne związki chemiczne, wykorzystywane w badaniach mogą z powodzeniem być zastosowane do usunięcia określonych jonów metali z wodnych roztworów. Potencjalnie można rozważać ich wykorzystywanie w przyszłości na szerszą skalę, np. do usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków, czy do odzysku jonów metali szlachetnych z odpadów powstałych ze WEEE. Ponadto stosowane metody separacyjne wpisują się w kierunek „zielonej chemii”, będącej drogą do osiągnięcia zrównoważonego rozwoju, tj. optymalizacji procesów zachodzących pomiędzy wzrostem produkcji, a bezpiecznym i czystym środowiskiem [111]. O istotności badań i potencjalnych możliwościach aplikacyjnych zastosowanych rozwiązań świadczy między innymi to, że zgłoszenie patentowe [Z1] zostało odznaczone srebrnym medalem na Międzynarodowych Targach Wynalazczości i Designu KIDE 2020 w Kaohsiung w Tajwanie (10-12.12.2020) oraz złotym medalem na Międzynarodowych Targach E-INNOVATE 2022 w Bydgoszczy (10.06.2022 r.). Ponadto 15 grudnia 2021 roku decyzją Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej niniejsze zgłoszenie uzyskało prawo wyłączne.

Wszystkie eksperymenty separacyjne, będące podstawą niniejszej rozprawy były prowadzone przy współpracy i pod opieką merytoryczną Pani Promotor dr hab. M. Kaczorowskiej, prof. PBŚ oraz Pani Promotor Pomocniczej dr inż. K. Witt i realizowane w Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy. Natomiast syntezę pochodnych 2,6-diaminopirydyny wykonano przy wsparciu merytorycznym Pana profesora dr hab. B. Ośmiałowskiego w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

3.1. Wykaz skrótów i symboli

Wykaz stosowanych skrótów:

2-BP	-	2-benzoilopirydyna (ang. 2-benzoylpyridine)
2,6-DAP	-	2,6-diaminopirydyna (ang. 2,6-diaminopyridine)
AAS	-	atomowa spektrometria absorpcyjna (ang. atomic absorption spectrometry)
ADO	-	adypinian bis(2-etyloheksylu) (ang. bis(2-ethylhexyl)adipate)
Aliquat 336	-	chlorek metylotrioktyloamoniowy (ang. trioctylmethylammonium chloride)
AP	-	proces adsorpcji jonów metali (ang. adsorption process of metal ions)
BA	-	benzoiloaceton (ang. benzoiloacetone)
BDM	-	dibenzoilometan (ang. dibenzoylmethane)
BH ⁺	-	cząsteczka aminy
CTA	-	trioctan celulozy (ang. cellulose triacetate)
CTA/PBAT	-	trioctan celulozy/poli(adypinianian butylenu- <i>co</i> -tereftalan butylenu) (ang. triacetate cellulose/poly(1,4-butylene adipate-1,4-butylene- <i>co</i> -terephthalate)
Cyanex 272	-	kwas bis(2,4,4-trimetylopentyl)fosfinowy (ang. bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid)
Cyanex 301	-	kwas bis(2,4,4-trimetylopentyl)ditiiofosfinowy (ang. bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid)
Cyphos IL 101	-	chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego (ang. trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride)
Cyphos IL 104	-	bis(2,4,4-trimetylopentyl)fosfinian triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy (ang. trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate)
DOP	-	ftalan bis(2-etyloheksylu) (ang. dioctyl phthalate)
D ₂ EHPA	-	kwas bis(2-etyloheksylo)fosforowy (ang. bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid)
ESI-HRMS	-	wysokorozdzielcza spektrometria mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ang. electrospray ionization high resolution mass spectrometry)
ESMST	-	Europejskie Towarzystwo Membranowe (ang. European Society of Membrane Science and Technology)
HCD MS/MS	-	tandemowa spektrometria mas z dysocjacją zderzeniową o wyższej energii (ang. higher-energy collision dissociation tandem mass spectrometry)
HL	-	oznaczenie kwasu organicznego
HR	-	oznaczenie kwasu nieorganicznego
HRMS	-	wysokorozdzielcza spektrometria mas (ang. high-resolution mass spectrometry)
ICP-MS	-	spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ang. inductively coupled plasma – mass spectrometry)
IL	-	ciecze jonowe (ang. ionic liquids)
KELEX 100	-	główny składnik 7-(4-etylo-1-metyloktyl)-8-hydroksychinolina (ang. major component 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline)
L	-	cząsteczki liganda
LIX 54	-	główny składnik 1-fenilo-3-izoheptylo-1,3-propanodion (ang. major component 1-phenyl-3-isoheptyl-1,3-propanedion)
LM	-	ciekłe membrany (ang. liquid membranes)
ML _n	-	związek kompleksowy Metal:Ligand
M ⁿ⁺	-	jon metalu M, przy czym ⁿ⁺ oznacza wartościowość danego jonu

[MR _n] ^{m-}	-	ujemnie naładowany kompleks jonu metalu z ligandem nieorganicznym
NMR	-	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. nuclear magnetic resonance spectroscopy)
NTA	-	kwasy nitrylotrioctowe (ang. nitrilotriacetic acid)
o-NPOE	-	eter o-nitrofenylooktylowy (ang. 2-nitrophenyl octyl ether)
o-NPPE	-	eter o-nitrofenylopentylowy (ang. 2-nitrophenyl pentyl ether)
PIM	-	polimerowa membrana inkluzyjna (ang. Polymer Inclusion Membrane)
PM	-	polimerowa membrana (ang. Polymer Membrane)
PVC	-	polichlorek winylu (ang. poly(vinyl chloride))
PVDF	-	poli(flourek winylidenu) (ang. poly(vinylidene fluoride))
PVDF-HFP	-	poli(flourek winylidenu)- <i>co</i> -heksafluoro propylen (ang. poly(vinylidene fluoride)- <i>co</i> -hexafluoropropylene))
PVP	-	poli(winylopirolidon) (ang. poly(vinyl pyrrolidone))
salen	-	<i>N,N</i> -bis(salicylideno)etylenodiamina (ang. <i>N,N</i> -bis(salicylidene)ethylenediamine)
SE	-	ekstrakcja rozpuszczalnikowa (ang. solvent extraction)
SP	-	procesy separacyjne (ang. separation processes)
TAEA	-	tris(2-aminoetylo)amina (ang. tris(2-aminoethyl)amine)
TEA	-	trietyloamina (ang. triethylamine)
TBP	-	fosforan tributylu (ang. tributyl phosphate)
TOA	-	tri- <i>n</i> -oktyloamina (ang. trioctylamine)
TOPO	-	tlenek tri- <i>n</i> -oktylofosfiny (ang. trioctylphosphine oxide)
TP	-	proces transportu jonów metali przez polimerową membranę inkluzyjną (ang. transport process of metal ions across polymer inclusion membrane)
WEEE	-	zużyty sprzęt elektroniczny i elektryczny (ang. waste electrical and electronic equipment)

Wykaz stosowanych symboli:

AF	-	współczynnik akumulacji [%]
A	-	efektywna powierzchnia membrany [m ²]
C _a	-	początkowe stężenie zaabsorbowanej substancji, np. jonów metali podczas procesu desorpcji [mol/dm ³]
C _e	-	stężenie równowagowe substancji sorbowanej, np. jonów metali [mg/dm ³ lub mol/dm ³]
C ⁱ	-	równowagowe stężenie molowe substancji ekstrahowanej, np. jonów metali w fazie wodnej i w fazie organicznej [mol/dm ³]
C _M	-	stężenie molowe [mol/dm ³]
C _{membr.}	-	stężenie jonów metali w fazie membranowej [mol/dm ³]
C ⁰	-	początkowe stężenie molowe substancji ekstrahowanej, np. jonów metali w fazie wodnej i w fazie organicznej [mol/dm ³]
C ₀	-	stężenie jonów metalu przed procesem sorpcji [mg/dm ³ lub mol/dm ³]
D _M	-	stosunek podziału
D _{M1} , D _{M2}	-	stosunek podziału odpowiednio dwóch różnych jonów metali
%E _M	-	procent ekstrakcji [%]
J ₀	-	strumień początkowy jonów metalu [mol/m ² s]
J _{0M1} , J _{0M2}	-	strumienie początkowe jonów metali M1 i M2 [mol/m ² s]

k	-	stała szybkości reakcji [s^{-1}]
K_D	-	stała podziału, tj. stosunek stężeń równowagowych pomiędzy dwoma niemieszającymi się rozpuszczalnikami
m	-	masa adsorbentu [g]
M	-	masa molowa [g/mol]
$[M]_{aq}$	-	stężenie substancji ekstrahowanej, np. jonów metali w fazie wodnej [mol/dm^3]
$[M]_{org}$	-	stężenie substancji ekstrahowanej, np. jonów metali w fazie organicznej [mol/dm^3]
mL	-	masa liganda [g]
n	-	liczba moli
P	-	współczynnik przepuszczalności membrany [m/s]
q_e	-	pojemność sorpcyjna [mg/g]
r	-	promień jonowy [pm]
r_{atom}	-	promień jonowy atomu [pm]
r_{jon}	-	promień jonowy jonu metalu [pm]
$\%R_{ads}$	-	procent usuwania jonów metali [%]
$\%R_{des}$	-	procent desorpcji jonów metali z materiału sorpcyjnego [%]
RF	-	współczynnik odzysku [%]
S_M	-	współczynnik selektywności ekstrahenta
t	-	czas [s, h]
V	-	objętość fazy zasilającej [dm^3]
V_{aq}	-	objętość fazy wodnej [dm^3]
V_{org}	-	objętość fazy organicznej [dm^3]

3.2. Hipoteza badawcza, cel i zakres badań

W przedstawionej pracy pt.: „Zastosowanie wybranych ligandów w procesach separacyjnych (ekstrakcji rozpuszczalnikowej, transporcie jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne, adsorpcji) do usuwania metali d-elektronowych z wodnych roztworów” założono następujące hipotezy badawcze:

1. 2,6-Diaminopirydyna i jej pochodne, dzięki dobrym właściwościom kompleksującym mogą być zastosowane, jako ekstrahenty/nośniki jonów metali w procesach separacyjnych. Wobec tego 2,6-DAP i jej pochodne, tj. 2,6-bis(benzoilo-(R)amino)pirydyny, gdzie $R=H$, 4- CH_3 , 4- $N(CH_3)_2$, OCH_3 zastosowano, jako ekstrahenty w SE oraz jako nośniki jonów metali w procesach separacyjnych (AP, TP) do wiązania wybranych jonów metali kolorowych (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II)) oraz jonów metali szlachetnych (Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II)) z roztworów wodnych.
2. Komercyjnie dostępne ligandy organiczne, takie jak: 2-BP, salen, aromatyczne β -diketony oraz Cyphos IL 101 mogą być stosowane podczas separacji wybranych jonów metali kolorowych (Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II)), jonów metali szlachetnych (Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II)) metodą SE oraz za pomocą procesów tj. AP i TP).

Celem badawczym cyklu prac naukowych będących podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie możliwości wykorzystania szeregu nowych, zsyntezowanych związków organicznych oraz wybranych, znanych ekstrahentów/nośników jonów metali

niewykorzystywanych dotychczas do usuwania określonych jonów metali z roztworów wodnych w procesach klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz w procesach separacyjnych, takich jak transport jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne lub/i sorpcja jonów metali na polimerowych membranach. Wobec tego analizowane związki chemiczne wykorzystane w badaniach podzielono na dwie grupy:

- I. Zsyntezowane aktywne związki organiczne, dotychczas niestosowane w procesach separacyjnych do wiązania jonów metali z wodnych roztworów, takie jak: 2,6-DAP i jej pochodne.
- II. Komercyjnie dostępne nośniki jonów metali, tj.: 2-BP, salen, BA, BDM oraz Cyphos IL 101.

Celami szczegółowymi wyżej wymienionego zadania badawczego było:

1. Zsyntezowanie wybranych pochodnych 2,6-DAP, tj. 2,6-bis(benzoilo-R)amino)pirydyny, gdzie R=H, 4-CH₃, 4-N(CH₃)₂, OCH₃.
2. Dobór optymalnych warunków prowadzenia procesów: SE, AP i TP w celu usunięcia określonych jonów metali z roztworów wodnych za pomocą zsyntezowanych związków chemicznych oraz wybranych, komercyjnie dostępnych ligandów. Wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia ww. procesów: stężenia oraz stosunku ekstrahenta/nośnika w fazie organicznej względem separowanych jonów metali w fazie wodnej, dobór odpowiednich warunków pH analizowanych roztworów, czasu trwania procesów, itp.
3. Określenie efektywności badanych ligandów w procesach ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz w procesach separacyjnych (AP, TP) na podstawie uzyskanych wyników eksperymentalnych.

Metodą spektrofotometryczną zbadano trwałość powstałych kompleksów metal:ligand, podczas gdy skład pierwiastkowy otrzymanych kompleksów potwierdzono metodą wysokorozdzielczej spektrometrii mas i tandemowej spektrometrii mas. Informacje uzyskane dzięki zastosowaniu tych metod umożliwiły efektywne przeprowadzenie procesów SE i SP oraz potwierdziły zdolności kompleksujące badanych ekstrahentów/nośników jonów metali, jednak nie wchodziły w zakres niniejszej rozprawy.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

4. Metody usuwania jonów metali z roztworów wodnych

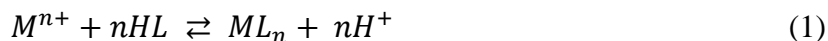
Do głównych metod separacyjnych stosowanych do usunięcia jonów metali z wodnych roztworów zalicza się proces tradycyjnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz procesy separacyjne, takie jak transport jonów metali przez polimerową membranę inkluzyjną oraz sorpcję/desorpcję jonów metali na polimerowej membranie. Wszystkie procesy ekstrakcyjne polegają na fizycznym rozdzieleniu składników mieszaniny, które może zająć na skutek wykorzystania różnicy rozpuszczalności w dwóch niemieszających się ze sobą cieczach, różniących się polarnością. Jony metali obecne w roztworze wodnym znajdują się w postaci hydratów (wykazują charakter hydrofilowy), wobec tego, aby mogły zostać przeniesione do fazy organicznej należy zwiększyć ich właściwości hydrofobowe. Może to nastąpić poprzez stopniowe zastąpienie cząsteczek wody, które otaczają jon metalu cząsteczkami liganda, co przejściowo prowadzi do utworzenia amfifilowej cząsteczki. Wówczas reakcja zachodzi na granicy faza wodna/faza organiczna, a powstały obojętny, hydrofobowy związek kompleksowy zostaje przeniesiony do wnętrza fazy organicznej [93, 100]. Z tego wynika, że proces usuwania jonów metali z roztworów wodnych może zająć, jeżeli do układu ekstrakcyjnego (SE, SP) zostanie wprowadzony związek chemiczny charakteryzujący się dobrymi właściwościami kompleksującymi jony metali (ekstrahent/nośnik). Wobec tego procesy zachodzące podczas tradycyjnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz badanych procesów separacyjnych polegają na przenoszeniu wybranych składników z roztworu próbki (fazy zasilającej) do innego roztworu (fazy odbierającej) [71, 146].

W rozdziale 5 opisano powszechnie stosowane ekstrahenty/nośniki jonów w procesach separacyjnych, takich jak SE i SP, w tym stosowane w AP i TP. Natomiast w rozdziale 6 i 7 opisano procesy tradycyjnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej, jak również transport jonów metali przez polimerową membranę inkluzyjną oraz sorpcję jonów metali na polimerowej membranie. Ponadto, opisano podstawowe parametry umożliwiające interpretację zachodzących procesów.

5. Powszechnie stosowane ekstrahenty/nośniki jonów metali w procesach separacyjnych

W procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej i w omawianych procesach separacyjnych stosuje się związki chemiczne, które tworzą amfifilowe kompleksy z jonami metali obecnymi w roztworze wodnym. W zależności od prowadzonego procesu związki te to ekstrahenty w SE lub nośniki jonów metali w SP, przy czym część z nich wykorzystywana jest z powodzeniem w obu procesach separacyjnych. Wielu badaczy prowadzi obecnie prace eksperymentalne dotyczące znalezienia efektywnego, selektywnego oraz łatwo dostępnego ekstrahenta/nośnika jonów. Związki te ze względu na budowę chemiczną i zdolności separacyjne można podzielić na kwasowe, zasadowe, solwatuujące i chelatujące [148]:

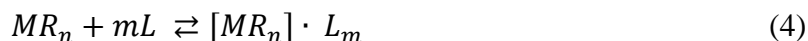
- I. Nośniki kwasowe to przede wszystkim kwasy organiczne (HL), które tworzą z jonom metalu (M^{n+}) związek kompleksowy (ML_n), co wiąże się z oderwaniem protonu według równania 1 [93].



- II. Nośniki zasadowe, czyli np. aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, zazwyczaj w obecności nieorganicznego kwasu (HR) ulegają protonowaniu, tworząc sole amoniowe (równanie 2). Powstanie związku kompleksowego pomiędzy sprotonowaną formą aminy (BH^+) jest możliwe na skutek powstania pary jonowej pomiędzy BH^+ , a ujemnie naładowanym kompleksem metalu z ligandem nieorganicznym ($[MR_n]^{m-}$) (równanie 3) [93]:



- III. Nośniki solwatujące. Działanie tej grupy nośników polega na solwatacji obojętnego elektrycznie kompleksu metalu (MR_n) przez cząsteczki ekstrahenta (liganda, L) (równanie 4), przy czym ekstrahent musi zawierać co najmniej jedną wolną parę elektronową. Związek kompleksowy metal:ligand powstaje poprzez zastąpienie cząsteczek wody hydratacyjnej cząsteczką liganda [93].



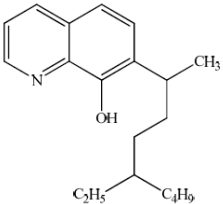
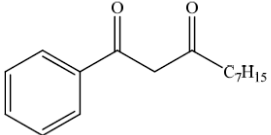
- IV. Nośniki chelatujące to zarówno ekstrahenty kwaśne, jak i zasadowe. Tworzą one związki kompleksowe zajmując przynajmniej dwa miejsca w sferze koordynacyjnej danego jonu metalu. Przy czym, atomy ekstrahenta, które tworzą związek kompleksowy z jonem metalu powinny być rozmieszczone, tak aby zostały utworzone trwałe pięcio- lub sześciocząłowe pierścienie [93].

W procesach separacyjnych, takich jak ekstrakcja rozpuszczalnikowa oraz transport jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne czy sorpcji jonów metali na polimerowych membranach w zależności od usuwanego jonu metalu z roztworu wodnego stosuje się szereg nośników, począwszy od kwasowych po zasadowe, solwatujące i chelatujące. Do nośników kwasowych często wykorzystywanych, jako ekstrahenty lub nośniki jonów metali zalicza się m.in. D₂EHPA, Cyanex 272 czy Cyanex 301, natomiast do nośników zasadowych: TOA, Aliquat 336 oraz jonowe ciecze fosfoniowe, np. Cyphos IL 101 i Cyphos IL 104. Z kolei często stosowanymi nośnikami solwatującymi są np. TOPO i TBP, a nośnikami chelatującymi: KELEX 100 i LIX 54. W tabeli 4 zestawiono najczęściej stosowane komercyjne nośniki jonów metali wraz z informacją o ich zastosowaniu w procesach separacyjnych.

Tabela 5. Zestawienie wybranych ekstrahentów/nośników jonów metali stosowanych w procesach SE lub/i procesach AP i TP z wykorzystaniem PM do usuwania jonów metali z wodnych roztworów.

Rodzaj nośnika	Nośnik	Wzór strukturalny	Wzór sumaryczny	Separowany metal	Literatura
Nośniki kwasowe	D ₂ EHPA		C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Sc ³⁺	[3, 8, 67, 162]
	Cyanex 272		C ₁₆ H ₃₅ O ₂ P	Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Al ³⁺ , Zn ²⁺ , Au ³⁺	[101, 117, 169, 174]
	Cyanex 301		C ₁₆ H ₃₅ PS ₂	Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Mo ⁶⁺ , V ⁴⁺	[19, 82, 58, 109]
Nośniki zasadowe	TOA		C ₂₄ H ₅₄ N	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ³⁺	[31, 83, 130, 152]
	Aliquat 336		C ₂₅ H ₅₄ ClN	Cr ⁶⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺	[34, 87, 91, 97, 134]
	Cyphos IL 101		C ₃₈ H ₆₈ ClP	Zn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Cr ⁶⁺ , Pd ²⁺	[11, 15, 66, 124]
	Cyphos IL 104		C ₄₈ H ₁₀₂ O ₂ P ₂	Au ³⁺ , Pd ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cr ⁶⁺	[20, 95, 114, 187]
Nośniki solwatujące	TOPO		C ₂₄ H ₅₁ PO	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ga ³⁺ , Cr ⁶⁺ , Ag ⁺	[29, 84, 85, 116]
	TBP		C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	U ⁶⁺ , Zn ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	[7, 42, 118, 161]

Załącznik nr 3 do
Instrukcji drukowania, gromadzenia, rejestrowania
i udostępniania rozpraw doktorskich przez rady naukowe
dyscyplin (dyscyplin artystycznych) prowadzących
postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora

Nośniki chelatujące	KELEX 100		$C_{20}H_{29}NO$	$Cu^{2+}, Ni^{2+},$ $Ge^{4+}, Pb^{2+},$ Fe^{3+}	[18, 49, 94, 176]
	LIX 54		$C_{16}H_{25}O_2$	$Zn^{2+}, Cu^{2+},$ $Ni^{2+}, La^{3+},$ $Fe^{3+},$	[61, 103, 125, 145, 164]

6. Charakterystyka procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej (SE)

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa, jako metoda separacyjna znalazła zastosowanie m.in. w chemii analitycznej, hydrometalurgii, czy podczas utylizacji odpadów [51, 92, 129, 138, 165, 173]. Jest jedną z najskuteczniejszych metod analitycznych stosowanych do separacji, oczyszczania i usuwania z wodnych roztworów jonów metali [6, 39, 60, 119, 136]. Wydajność procesu SE zależy głównie od pH oraz temperatury roztworu, stężenia jonów metali w roztworze wodnym oraz od stężenia i właściwości ekstrahenta rozpuszczonego w fazie organicznej [37, 93]. Zasadniczą rolą ekstrahenta w procesie ekstrakcji jest utworzenie kompleksów z jonami metali obecnymi w roztworze. Natomiast rozpuszczalnik, który powinien być chemicznie obojętny pozwala na otrzymanie określonego stężenia ekstrahenta.

Podczas ekstrakcji w stałej temperaturze istnieje związek pomiędzy stężeniami substancji rozpuszczonej w fazie wodnej oraz w fazie organicznej (stężenie substancji w jednej fazie ciekłej zależy od stężenia w drugiej). W 1872 roku Berthelot sformułował stwierdzenie, że substancja rozpuszczona w dwóch cieczach różniących się polarnością dzieli się między nimi w stałym stosunku [35]. Doprowadziło to w 1891 roku do zdefiniowania prawa podziału Nernsta, będącego podstawą ekstrakcji rozpuszczalnikowej, według którego w stałej temperaturze oraz pod stałym ciśnieniem substancja ulega podziałowi między dwa niemieszające się rozpuszczalniki zawsze w tym samym stosunku. Stosunek stężeń równowagowych, w obu fazach nazywany jest stałą podziału (K_D) i wyrażony równaniem 5 [72, 151, 157].

$$K_D = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (5)$$

Wartość stałej podziału nie zależy jednak od całkowitego stężenia substancji rozpuszczonej, dlatego że w praktyce substancja rozpuszczona występuje w różnych postaciach na skutek procesów, takich jak: jonizacja, protonowanie, kompleksowanie, czy polimeryzacja. Stałą podziału można posługiwać się tylko, gdy substancja ekstrahowana występuje w tej samej postaci w obu fazach. W związku z tym, że postać chemiczna substancji ekstrahowanej może być różna w obu fazach, do opisu ekstrakcji rozpuszczalnikowej stosuje się wyrażenie stosunek podziału (D_M), który określony jest przez warunki eksperymentu (uwzględnia wszystkie formy substancji w obu fazach) [37] (równanie 6). Zatem D_M to stosunek stężenia substancji ekstrahowanej, np. jonów metali w fazie organicznej do stężenia substancji ekstrahowanej w fazie wodnej.

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (6)$$

Powyższe równania dotyczą ekstrakcji z roztworu jednoskładnikowego, np. zawierającego jeden rodzaj jonów metali. W przypadku rozdziału dwóch różnych substancji, np. jonów metali A i B, efektywność ekstrakcji opisuje się poprzez selektywność ekstrakcji badanych jonów metali i wyraża się współczynnikiem selektywności (S_M) za pomocą równania 7. Parametr ten umożliwia określenie selektywności ekstrahenta względem kompleksowania konkretnych jonów metali obecnych w próbce [75]:

$$S_M = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (7)$$

Kolejną kluczową wielkością opisującą proces SE jest procent ekstrakcji (%E_M). Parametr ten zależy od stosunku podziału oraz od objętości faz i wyrażony jest równaniem 8. Procent ekstrakcji można określić za pomocą stosunku podziału ekstrahowanej substancji lub uwzględniając początkowe stężenie molowe substancji ekstrahowanej (C⁰), np. jonów metali w fazie wodnej i w fazie organicznej i równowagowe stężenie molowe substancji ekstrahowanej, np. stężenie jonów metali w fazie wodnej i w fazie organicznej (C¹) [1, 37 75]:

$$\%E_M = \frac{D_M}{D_M + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \cdot 100\% = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \cdot 100\% = \frac{C^0 - C^i}{C^0} \cdot 100\% \quad (8)$$

Korzystając z wyżej wymienionych parametrów można z powodzeniem opisać zachodzący proces ekstrakcji rozpuszczalnikowej wykorzystywany podczas usunięcia jonów metali z wodnych roztworów. W rezultacie można scharakteryzować zastosowany ekstrahent w odniesieniu do jego efektywności (%E_M, D_M) oraz selektywności (S_M) względem innych jonów metali obecnych w ekstrahowanej próbce.

7. Charakterystyka stosowanych procesów separacyjnych

Zgodnie z definicją podaną przez Europejskie Towarzystwo Membranowe (ESMST) membrana jest półprzepuszczalną fazą, której zadaniem jest rozdział dwóch innych faz, najczęściej ciekłych lub gazowych. Membrana działa, jako pasywna lub aktywna bariera dla transportu masy, to znaczy że w przypadku, gdy jeden ze składników mieszaniny przechodzi przez membranę szybciej niż pozostałe, to może być selektywnie wydzielany z tej mieszaniny [166]. Pierwsze membrany, tzw. ciekłe membrany (LM) zostały opisane już w 1966 roku przez Lin'a, według którego proces rozdziału mieszanin polegał na selektywnym przenikaniu składników z jednej fazy do drugiej z wykorzystaniem środka powierzchniowo czynnego. Cechą charakterystyczną ciekłych membran jest jednoczesne występowanie procesu ekstrakcji oraz reekstrakcji [78, 90]. Oznacza to, że w procesach separacyjnych z wykorzystaniem membran uzyskuje się transfer masy gaz/ciecz lub ciecz/ciecz bez rozpraszania jednej fazy w drugiej [59].

Obecnie procesy separacyjne cieszą się dużym zainteresowaniem, co wynika m.in. z możliwości zastosowania różnych rodzajów membran syntetycznych [17]. Jedną z powszechnie stosowanych LM jest tzw. polimerowa membrana inkluzyjna, która oddziela fazę zasilającą od fazy odbierającej. PIM otrzymuje się na drodze wylewania na szklany pierścień roztworu składającego się z matrycy (polimeru), plastyfikatora oraz odpowiedniego nośnika jonów metali. Do głównych zalet PIM zalicza się przede wszystkim jej stabilność i selektywność. Stabilność jest to cecha membrany, która determinuje możliwość zastosowania membrany w procesach transportu. Natomiast selektywność pozwala na wyodrębnienie z mieszaniny konkretnych jonów metali, poprzez zastosowanie selektywnego nośnika rozpuszczonego w uplastycznionej polimerowej matrycy [81]. Ponadto PIMs są proste w użyciu, przy czym nie wymagają zastosowania organicznego rozpuszczalnika do utrzymania rozdziału faz [158]. Transport jonów metali przez polimerową membranę inkluzyjną zależy przede wszystkim od zastosowanego nośnika w membranie, którym jest najczęściej wymiennicz jonowy lub związek o silnych właściwościach kompleksujących [154]. Natomiast szybkość transportu jonów metali przez PIM zależy od wielu parametrów, m.in. od rodzaju matrycy polimerowej, stężenia nośnika, ilości plastyfikatora oraz od grubości i morfologii powierzchni membrany [13].

Jak już wspomniano najważniejszym składnikiem polimerowej membrany jest nośnik jonów metali (Tabela 5). Najczęściej stosowanymi nośnikami jonów metali są związki stosowane wcześniej w procesach ekstrakcyjnych. Istnieje, zatem analogia dla nośników oraz ekstrahentów jonów metali stosowanych w tych procesach. Jednak należy pamiętać o różnicach w mechanizmie działania tych związków w odmiennych procesach separacyjnych [149]. Jak wiadomo nośnik w PIM osadzony jest w polimerowej matrycy. Najczęściej stosowanymi polimerami są trioctan celulozy oraz poli(chlorek winylu). Rozpuszczony polimer dzięki swoim właściwościom chemicznym wiąże się z nośnikiem oraz plastyfikatorem. Polimer w membranie odpowiada przede wszystkim za zapewnienie wytrzymałości mechanicznej membrany oraz efektywność transportu jonów metali przez PIM [81]. W amorficznym poli(chloroku winylu) występują niespecyficzne siły dyspersyjne pomiędzy wiązaniami węgiel-chlor, natomiast w krystalicznym trioctanie celulozy, dzięki grupom hydroksylowym oraz acetylowym tworzą się wiązania wodorowe [76]. CTA wykazuje silne właściwości hydrofilowe oraz małą wrażliwość na zmianę temperatury [150], a PVC jest termoplastem odpornym na działanie m.in. wody, kwasów, zasad i węglowodorów [113]. Obecnie polimerowe membrany

zawierające CTA lub PVC, jako matrycę oraz odpowiedni nośnik stosuje się z powodzeniem do odzysku szeregu jonów metali z wodnych roztworów.

Ponadto w PIMs stosowane są również matryce składające się z innych polimerów, bądź ich mieszanin. Przykładowo matrycą membrany może być PVDF wykorzystywany do odzysku jonów chromu(VI), przy zastosowaniu Cyphos IL 104, jako nośnika [56]. Stwierdzono również, że jony chromu(VI) można również odseparować za pomocą polimerowej membrany, której matrycę stanowi mieszanina PVDF z PVP, a nośnikiem jest NTA lub TAEA [27], a także za pomocą PIMs o składzie CTA/PBAT (matryca) i Aliquat 336 (nośnik) [134]. Z kolei PIM utworzona z PVDF-HFP i Cyphosu IL 104 umożliwia skuteczną separację jonów złota(III) [21].

Kolejnym ważnym składnikiem polimerowej membrany inkluzyjnej jest plastyfikator. Zazwyczaj plastyfikatory są to organiczne związki, które zawierają hydrofobowy szkielet alkilowy oraz jedną lub kilka wysoce solwatujących grup polarnych. Plastyfikatory dodawane są do twardych, sztywnych tworzyw sztucznych, w celu nadania im miękkości oraz elastyczności. Działanie plastyfikatorów polega na zmniejszeniu międzycząsteczkowych sił przyciągania między łańcuchami polimerowymi [54], dlatego plastyfikator w PM odpowiada za poprawę elastyczności oraz wytrzymałości membrany. Pomimo, iż znanych jest wiele plastyfikatorów, tylko niektóre z nich zostały wykorzystane w polimerowych membranach inkluzyjnych, są to np.: o-NPOE, o-NPPE, ADO, DOP czy Aliquat 336, który jest również stosowany, jako nośnik jonów [15, 77, 79, 120, 168, 177].

Ze względu na swój multidyscyplinarny charakter technologia membranowa znalazła zastosowanie w medycynie, biologii, chemii, biotechnologii i w uzdatnianiu wody [17]. Omówione wyżej polimerowe membrany coraz częściej są stosowane do separacji zarówno jonów metali ciężkich [14, 50, 70, 98, 155], jak i jonów metali szlachetnych z wodnych roztworów [46, 47, 106]. PIM zastąpiły tradycyjną ekstrakcję rozpuszczalnikową, w której stosuje się duże ilości często toksycznych rozpuszczalników. Ponadto uzyskuje się dzięki nim duże wartości współczynnika podziału i wartości strumieni transportu masy. Cechą charakterystyczną jest stosunkowo niski koszt eksploatacji, jak również zazwyczaj wysoka selektywność membran. Jednak należy pamiętać, że pomimo wielu zalet ciekłych membran istnieje możliwość wymycia nośnika z fazy membranowej, co jest niekorzystnym procesem [167].

7.1. Transport jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne (TP)

Transport przez polimerowe membrany inkluzyjne cechują niskie koszty eksploatacji, prosty tryb pracy (poza mieszaniem roztworów nie wymaga dostarczenia energii), wysokie współczynniki dyfuzji, selektywność, a sama membrana jest elastyczna, stabilna i zazwyczaj można wykorzystać ją kilkakrotnie [127, 143]. Transport jonów metali (M^{n+}) przez PIMs zachodzi zgodnie z mechanizmem sprzężonym przenośnikowym, który polega na wymianie jonów metalu oraz przeciwjonów (X^- , czyli jonów biorących udział w wymianie jonowej) na powierzchni membrany. Wyróżnia się, współtransport, podczas którego jon metalu oraz przeciwjon poruszają się w tym samym kierunku oraz przeciwtransport, gdy jon metalu porusza się w przeciwnym kierunku do przeciwjonu [25]. Współtransport polega na równoczesnym transporcie jonu metalu (M^{n+}) i przeciwjonu (X^-) przez membranę z fazy zasilającej do fazy odbierającej. W przypadku stosowania nośnika obojętnego siłą napędową procesu jest zmiana współczynnika podziału transportowanej substancji i jej kompleksu

utworzonego z nośnikiem na granicy faza zasilająca/membrana i membrana/faza odbierająca. Uwolniona cząsteczka nośnika dyfunduje z powrotem w kierunku fazy zasilającej, aby wyekstrahować więcej substancji, np. jonów metali, aż do osiągnięcia pełnej równowagi chemicznej. Z kolei mechanizm sprzężony przenośnikowy polega na tworzeniu hydrofobowego kompleksu między cząsteczką nośnika a ekstrahowaną substancją, np. M^{n+} , który następnie dyfunduje przez membranę do fazy odbierającej, uwalniając w ten sposób cząsteczkę nośnika. Natomiast mechanizm przeciwtransportowy polega na transporcie ekstrahowanej substancji, np. jonów metali z fazy zasilającej do fazy odbierającej przez membranę, podczas gdy transport jonów wodorowych odbywa się w przeciwnym kierunku. Na granicy faza zasilająca/membrana jon metalu tworzy związek kompleksowy typu ML_n z zdeprotonowaną formą nośnika, a po dyfuzji związku kompleksowego na granicy membrana/faza odbierająca następuje proces przeniesienia substancji ekstrahowanej (np. M^{n+}) do fazy odbierającej z jednoczesnym związaniem jonów wodorowych obecnych w tej fazie. Siłą napędową mechanizmu przeciwtransportowego jest różnica wartości współczynników podziału, powstająca przy zachowaniu odpowiedniego pH pomiędzy fazą zasilającą i fazą odbierającą [122].

Jednym z parametrów opisujących eksperymenty transportu jonów metali przez PIMs jest strumień początkowy jonów (J_0) metalu transportowanych przez PIM, który można opisać dla $t=0$ za pomocą następującego równania [134]:

$$J_0 = P_i \cdot C^i \quad (9)$$

Stała szybkości reakcji w zależności od rzędowości reakcji przyjmuje różne wartości, na przykład dla reakcji pierwszego rzędu opisana jest równaniem 10 [159].

$$\ln \frac{C^i}{C^0} = -kt \quad (10)$$

Ważną wielkością umożliwiającą określenie wydajności transportu jonów metali przez PIMs jest współczynnik przepuszczalności membrany (P) [12]:

$$P = \frac{V}{A} \cdot k \quad (11)$$

Tak jak, w ekstrakcji rozpuszczalnikowej, w układach wielometalicznych istotną rolę w transporcie jonów metali przez PIMs odgrywa współczynnik separacji jonów ($S_{M1/M2}$), który stanowi stosunek strumieni początkowych jonów metali względem innych jonów metali obecnych w badanej próbce (równanie 12) [115].

$$S_{M1/M2} = \frac{J_{0,M1}}{J_{0,M2}} \quad (12)$$

Jednym z ważniejszych parametrów opisujących efektywność TP jest procent wydzielania jonów metali (RF) z fazy zasilającej do odbierającej, zdefiniowany równaniem poniżej [23]:

$$RF = \frac{C^0 - C^i}{C^0} \cdot 100\% \quad (13)$$

Ponadto można określić procent akumulacji (AF) jonów metali zaabsorbowanych na polimerowej membranie względem stężenia jonów metali obecnych w roztworze przed procesem separacyjnym [134].

$$AF = \frac{C_{\text{membr.}}}{C^0} \cdot 100\% \quad (14)$$

Reasumując, transport jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne opiera się na dyfuzji spowodowanej różnicą potencjałów chemicznych i rozmieszczeniem substancji pomiędzy membraną (fazą organiczną) a fazą wodną. Podczas procesów transportu jony metali są adsorbowane i przenoszone z powierzchni membrany do cząsteczek liganda znajdujących się wewnątrz PIM. Proces ten steruje szybkością transportu jonów metali.

7.2. Sorpcja jonów metali na polimerowych membranach (AP)

Procesy sorpcji, ze względu na stopień w jakim cząsteczki sorbatu (tj. substancji wiązanej w procesie sorpcji) oddziałują i mogą swobodnie migrować między fazami sorbentu można podzielić na adsorpcję i absorpcję. W adsorpcji akumulacja sorbentu na ogół występuje na powierzchni lub granicy faz między roztworem i adsorbentem. Natomiast absorpcja jest procesem, w którym sorbent przenoszony jest z jednej fazy do drugiej, w wyniku gradientu stężeń w obu fazach [163].

Adsorpcja, jako jedna z metod separacyjnych polega na masowym transporcie substancji ze stanu gazowego lub ciekłego do powierzchni ciała stałego w wyniku oddziaływań fizycznych i/lub chemicznych. Oznacza to, że podczas procesu sorpcji cząsteczki przyczepiają się do powierzchni substancji chemicznej (sorbentu) poprzez wiązanie fizyczne i chemiczne [16, 153]. Sorbentami stosowanymi podczas separacji jonów metali z wodnych roztworów mogą być naturalne oraz syntetyczne związki chemiczne, które zawierają grupy funkcyjne umożliwiające adsorpcję tych jonów metali. Ponadto związki te można modyfikować chemicznie, co wpływa na ich wyższą zdolność adsorpcji w porównaniu z adsorbentami niemodyfikowanymi, dzięki zwiększonej powierzchni czynnej sorbentu [26]. Jedną z grup materiałów stosowanych podczas adsorpcji jonów metali z wodnych roztworów są polimerowe sorbenty, które można wykorzystać np. w technologii oczyszczania ścieków. Obecnie do odzysku jonów metali obecnych w roztworach wodnych stosuje się m.in. nanomateriały [160], hydrożele [69] czy żywice jonowymienne [159]. Z dostępnej wiedzy wynika, że polimerowe membrany, zawierające nośniki jonów metali mogą być skutecznymi sorbentami podczas usuwania jonów metali z wodnych roztworów. Wówczas przeniesienie substancji rozpuszczonej w procesie sorpcji ciała stałego i cieczy zwykle charakteryzuje się zewnętrznym przeniesieniem masy (tj. dyfuzją warstwy granicznej) lub dyfuzją wewnątrzcząsteczkową lub obydwoma [156].

Na przebieg procesu sorpcji jonów metali z wodnych roztworów wpływa wiele czynników, do najważniejszych zalicza się stężenie jonów metali obecnych w roztworze, czas kontaktu sorbentu z separowanym jonem metalu, stężenie sorbentu i pH roztworu. Jednym z głównych parametrów opisujących proces sorpcji jest pojemność sorpcyjna (q_e) oraz procent usuwania jonów metali ($\%R_{\text{ads}}$). Pojemność sorpcyjna to wartość, która opisuje zdolność wiązania jonów metali przez badany adsorbent w określonym czasie (t), wyraża się następującym równaniem (uwzględniając ilość zaadsorbowanej substancji na masę sorbentu) [45]:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (15)$$

Natomiast procent usuwania jonów metali to parametr opisujący efektywność przeprowadzonego procesu usuwania jonów metali [65]:

$$\%R_{\text{ads}} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (16)$$

Jony metali zaabsorbowane z fazy zasilającej na powierzchni sorbentu, którym może być np. polimerowa membrana można przenieść do innej fazy wodnej, a tym samym odzyskać związane z polimerową membraną jony metali – proces ten nazywa się desorpcją. Głównym parametrem opisującym proces desorpcji jest efektywność desorpcji ($\%R_{\text{des}}$) (równanie 17) [64].

$$\%R_{\text{des}} = \frac{C_e}{C_a} \cdot 100\% \quad (17)$$

Podsumowując, sorpcja jest bardzo efektywnym, prostym i ekonomicznym procesem często stosowanym podczas usuwania jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów (np. jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II), Au(III), Ag(I), Pd(II) czy Pt(II)) [2, 41, 73, 126, 135, 144, 160].

8. Charakterystyka stosowanych w pracy ekstrahentów/nośników jonów metali

W celu realizacji założonych hipotez badawczych, będących podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej zbadano szereg nowych, zsyntezowanych związków organicznych oraz wybranych, komercyjnie dostępnych związków chemicznych w procesach separacyjnych (SE, AP i TP) w celu usunięcia wybranych jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów. W pracach eksperymentalnych, jako ekstrahenty/nośniki jonów wykorzystano 2,6-diaminopirydynę i jej pochodne (2,6-bis(benzoilo-R)amino)pirydyny, gdzie R=H, 4-CH₃, 4-N(CH₃)₂, OCH₃), jak również komercyjnie dostępne ligandy, tj. 2-BP, salen, aromatyczne β-diketony (BA, BDM) oraz Cyphos IL 101. Z danych literaturowych wynika, że 2,6-DAP i jej wybrane pochodne, oraz 2-BP i salen nie były dotychczas stosowane, jako ekstrahenty/nośniki jonów metali w procesach separacyjnych, pomimo dobrych właściwości kompleksujących tych związków. Znane jest natomiast zastosowanie Cyphosu IL 101 oraz β-diketonów w procesach separacyjnych, jednak związki te w niniejszej pracy zastosowano, jako nośniki jonów metali do odzysku dotychczas nie badanych jonów metali. Cyphos IL 101 zastosowano do odzysku jonów metali z odpadów pochodzących ze WEEE. Natomiast aromatyczne β-diketony zastosowano podczas TP jonów miedzi(II) z równomolowej mieszaniny Cu(II)-Co(II)-Ni(II) za pomocą PIM. Przy czym, z dostępnej literatury wynika, że benzoiloaceton można zastosować w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej m.in. do odzysku jonów Cu(II), Ni(II), Zn(II) i Mn(II) [104], a dibenzoilometan do odzysku jonów Cu(II) [74].

W przedstawionym rozdziale scharakteryzowano badane ekstrahenty/nośniki jonów.

8.2. 2,6-Diaminopirydyna i jej pochodne

2,6-Diaminopirydyna jest to dobrze znany związek chemiczny, który od wielu lat szeroko stosuje się w przemyśle chemicznym, m.in. podczas produkcji substancji leczniczych, kosmetyków czy poliamidów [28]. Pierwsze doniesienia naukowe o wykorzystaniu 2,6-DAP miały miejsce już na początku XX wieku. W 1943 roku Norris Shrevre wraz z zespołem badawczym zastosował 2,6-diaminopirydynę do syntezy barwników azowych, które użyto jako wskaźniki bakteriostatyczne bakterii *E. coli* i *Staph. aureus* [105]. Obecnie nadal trwają badania dotyczące możliwości zastosowania 2,6-DAP i jej pochodnych, przede wszystkim w medycynie i farmakologii. Wykorzystując właściwości kompleksotwórcze tych związków, zastosowano je do usuwania z organizmów toksycznych jonów metali, takich jak kadm(II) i cynk(II) [139, 140].

Jak wiadomo 2,6-diaminopirydyna należy do grupy związków będących donorami elektronów lub akceptorami protonów [4], dzięki czemu może z łatwością tworzyć związki kompleksowe z różnymi jonami metali. Wykazano, że sposób prowadzenia procesów koordynacji może mieć wpływ na właściwości otrzymanych kompleksów, co najprawdopodobniej wynika ze składu pierwiastkowego otrzymanego związku kompleksowego (metal:ligand). Ponadto, Singh i in. stwierdzili, że 2,6-DAP tworzy wielkocząsteczkowe kompleksy z jonami izatyny i metali przejściowych (Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II)), w wyniku reakcji kondensacji, powstają wówczas biologicznie aktywne kompleksy [142]. 2,6-DAP może również tworzyć związki kompleksowe z acetyloacetonem w obecności soli chromu, manganu, żelaza i kobaltu [121]. Co więcej znane są również makrocycliczne zasady Schiffa, powstałe w wyniku syntezy 2,6-diaminopirydyny z odpowiednim związkiem

karbonylowym, które tworzą związki kompleksowe z metalami d-elektronowymi (np. z jonami Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(II) i La(III)) [62, 63].

Ze względu na potwierdzone właściwości kompleksujące 2,6-diaminopirydyny zastosowano ją i jej pochodne w niniejszej pracy do usunięcia jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów modelowych [**A1** – **A4**].

8.2. 2-Benzoilopirydyna

Powszechnie znane są związki kompleksowe 2-benzoilopirydyny z jonami metali d-elektronowymi. Możliwość kompleksowania przez pochodne 2-BP wynika z obecności pierścienia pirydynowego w cząsteczce liganda [110]. Obecnie znanych jest wiele kompleksów jonów metali d-elektronowych z pochodnymi 2-benzoilopirydyny [48, 68, 80, 96, 112, 131]. Ponadto z dostępnej wiedzy wynika również, że 2-BP jest zdolna do tworzenia kompleksów z jonami Mn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II) i Zn(II) [52]. Jednak dotychczas nie zastosowano 2-benzoilopirydyny, jako ekstrahenta lub nośnika jonów metali w procesach separacyjnych. Wobec tego niniejszych pracach eksperymentalnych wykorzystano 2-BP, zarówno, jako ekstrahent w SE oraz jako nośnik w AP w celu usunięcia jonów miedzi(II) i srebra(I) z wodnych roztworów.

8.3. *N,N'*-bis-(salicylideno)etylenodiamina

Salen jest tzw. ligandem wielokleszczowym, ponieważ posiada większą liczbę wolnych par elektronowych w cząsteczce, pochodzących od atomów tlenu i azotu. Pierwszy związek kompleksowy salenu został opisany już w 1933 roku przez Pfeiffer'a [88]. Stwierdzono, że salen z łatwością tworzy kompleksy z różnymi jonami metali [102], np. z jonami Cu(II) i Ni(II) [108]. Ze względu na zdolność salenu do stabilizacji jonów metali na różnych stopniach utlenienia, kompleksy metal:salen są szeroko stosowane, jako wydajne katalizatory w wielu przemianach organicznych [89]. Ponadto związki kompleksowe salenu znalazły zastosowanie w bionieorganicznej i nieorganicznej chemii medycznej [44]. W związku z tym w niniejszych pracach eksperymentalnych zastosowano salen, jako ekstrahent (SE) oraz nośnik (AP) w celu usunięcia jonów metali kolorowych (Cu(II), Ni(II) Co(II)) oraz metali szlachetnych Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II)) z modelowych roztworów wodnych.

8.4. Aromatyczne β -diketony

Benzoiloaceton oraz dibenzoilometan są powszechnie znane, jako związki o bardzo dobrych właściwościach kompleksujących, np. tworzą związki kompleksowe z jonami Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III) [53, 133]. Niemniej jednak, omawiane β -diketony dotychczas nie pełniły roli nośników jonów w polimerowych membranach inkluzyjnych podczas odzysku jonów miedzi(II) z równomolowej mieszaniny jonów Cu(II)-Co(II)-Ni(II). Przeważająca część badań nad badanymi pochodnymi dotyczy głównie ich kompleksów i właściwości biologicznych tych związków [43] lub jak w przypadku kompleksów z lantanowcami wpływu form β -diketonowych na intensywność luminescencji [99]. W niniejszym opracowaniu zbadano selektywność BA i DBM względem separowanych jonów miedzi(II) z równomolowej mieszaniny jonów Cu(II)-Co(II)-Ni(II), podczas transportu jonów metali przez polimerową membranę inkluzyjną.

8.5. Chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy

Z chemicznego punktu widzenia ciecze jonowe (ILs) to rozpuszczalniki, które składają się wyłącznie (lub prawie wyłącznie) z jonów [36]. Ciecze jonowe w odróżnieniu do organicznych rozpuszczalników molekularnych wykazują znikomą prężność par, są stabilne termicznie i chemicznie, są niepalne i mają szeroki zakres rozpuszczalności i mieszalności [86]. ILs znalazły zastosowanie m.in. w elektrochemii, katalizie, w chemii analitycznej i środowiskowej [30, 57, 147, 175]. Wyróżnia się wiele ILs, wśród nich na szczególną uwagę zasługuje Cyphos IL 101. Jest to ciecz jonowa stosowana w procesach ekstrakcyjnych, m.in. do odzyskiwania jonów Zn(II), Co(II), Li(I), Pd(II), Au(III) lub Hg(II) [5, 32, 55, 123, 170]. Jednak pomimo opublikowania wielu prac dotyczących badań nad ILs, dotychczas nie zastosowano Cyphosu IL 101 do odzysku szeregu jonów metali obecnych w WEEE. Z dostępnych źródeł wynika, że Cyphos IL może być z powodzeniem stosowany do odzysku jonów złota przy bardzo niskich stężeniach [24, 171]. W związku z tym założono, że związek ten można zastosować do odzysku szeregu jonów metali obecnych w złomach/odpadach komputerowych po wcześniejszym ługowaniu tych odpadów w silnie kwaśnym medium (stężony kwas azotowy, woda królewska).

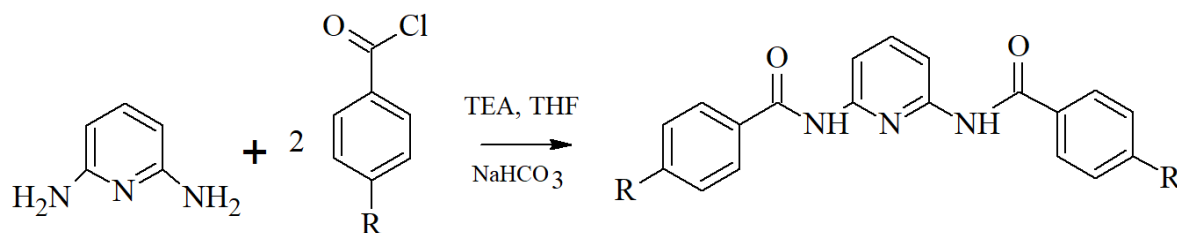
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

9. Materiały stosowane podczas badań

9.1. Synteza pochodnych 2,6-bis(benzoilo-R)amino)pirydyny (gdzie R = H, 4-CH₃, 4-N(CH₃)₂)

Dostępne dane literaturowe dotyczące właściwości kompleksujących 2,6-DAP i jej pochodnych umożliwiły zastosowanie omawianych związków w procesach separacyjnych (SE, SP) do usunięcia wybranych jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów. W tym celu zsyntezowano następujące pochodne: (2,6-(*N,N'*-dibenzoilo)-diaminopirydynę (**L2**), 2,6-bis(4-metylobenzoilo)-diaminopirydynę (**L3**) i 2,6-bis(4-dimetyloaminobenzoilo)-diaminopirydynę (**L4**) (Rysunek 1, 2).

Pochodną 2,6-(*N,N'*-dibenzoilo)-diaminopirydynę (**L2**) oraz 2,6-bis(4-metylobenzoilo)-diaminopirydynę (**L3**) otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 2,6-DAP z odpowiednim chlorkiem kwasowym (chlorkiem benzoilu lub chlorkiem p-toluilu) (Rysunek 1).



Rysunek 1. Schemat syntezy pochodnych **L2** i **L3** otrzymanej w wyniku reakcji kondensacji [A2].

Syntezy związków **L2** i **L3** przeprowadzono według następującej procedury [A2]:

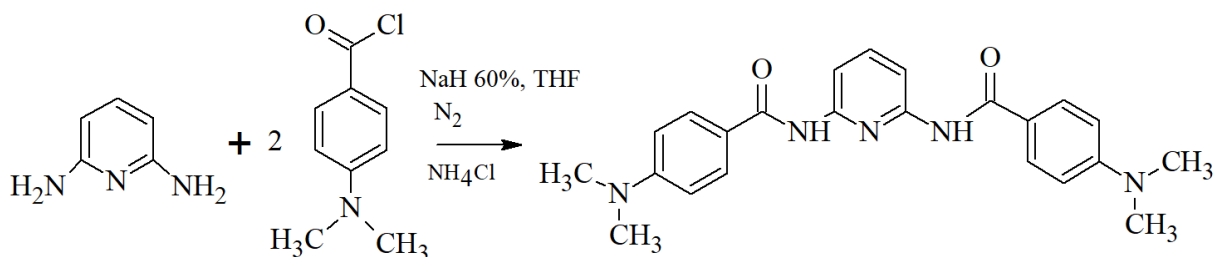
- Otrzymywanie 2,6-(*N,N'*-dibenzoilo)-diaminopirydyny (**L2**):

Sporządzono roztwór 2,065 g 2,6-diaminopirydyny i 7,9 cm³ trietyloaminy w 30 cm³ suchego tetrahydrofuranu (THF), który mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 0°C. Następnie do tak przygotowanego roztworu przez 60 minut dodawano 5,326 g chlorku benzoilu rozpuszczonego w 20 cm³ suchego THF. Tak przygotowany roztwór mieszano całą noc na mieszadle magnetycznym. Kolejnego dnia mieszaninę ogrzewano przez jedną godzinę, odparowano i zadano nasyconym roztworem NaHCO₃ (mieszano przez 15 minut). Otrzymane ciało stałe dwukrotnie krystalizowano z etanolu.

- Otrzymywanie 2,6-bis(4-metylobenzoilo)-diaminopirydyny (**L3**):

Sporządzono roztwór 1,894 g 2,6-diaminopirydyny i 7,2 cm³ trietyloaminy (TEA) w 30 cm³ suchego THF, który mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 0°C. Następnie do tak przygotowanego roztworu przez 60 minut dodawano 5,373 g chlorku p-toluilu rozpuszczonego w 20 cm³ suchego THF. Tak przygotowany roztwór mieszano całą noc na mieszadle magnetycznym. Kolejnego dnia mieszaninę ogrzewano przez jedną godzinę, odparowano i zadano nasyconym roztworem NaHCO₃ (mieszano przez 15 minut). Otrzymane ciało stałe dwukrotnie krystalizowano z etanolu.

Natomiast 2,6-bis(4-dimetyloaminobenzoilo)-diaminopirydynę (**L4**) otrzymano w wyniku reakcji kondensacji 2,6-DAP z 4-(dimetyloamino)benzoesu etylu (Rysunek 2).



Rysunek 2. Schemat syntezy pochodnej **L4** otrzymanej w wyniku reakcji kondensacji [**A2**].

- Otrzymywanie 2,6-bis(4-dimetyloaminobenzoilo)-diaminopirydyny (**L4**):

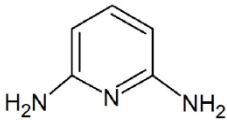
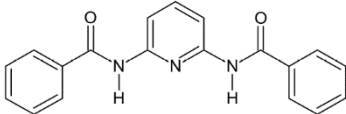
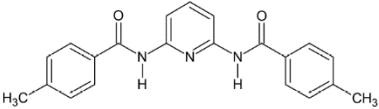
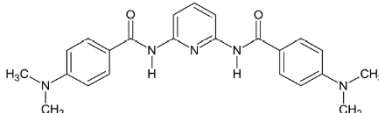
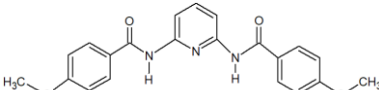
Sporządzono roztwór 2,5 g 2,6-diaminopirydyny w 40 cm³ suchego THF, który był mieszany na mieszadle magnetycznym w atmosferze azotu. Następnie dodano 3,6 g wodoru sodu (60% dyspersja w oleju mineralnym) i tak otrzymaną mieszaninę mieszano przez jedną godzinę w temperaturze pokojowej ($\pm 25^{\circ}\text{C}$). Do ochłodzonej mieszaniny w ciągu 60 minut wkroplono roztwór 4-(dimetyloamino)benzoianu etylu (5,748 g) w suchym THF. Otrzymaną mieszaninę ogrzano do temperatury wrzenia i następnie mieszano przez noc. Kolejnego dnia do ochłodzonej mieszaniny dodano roztwór 7,318 g NH₄Cl rozpuszczony w 20 cm³ wody, mieszano w celu odparowania amoniaku. Mieszaninę odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a otrzymaną substancję stałą poddano krystalizacji z etanolem.

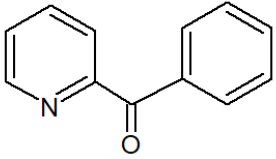
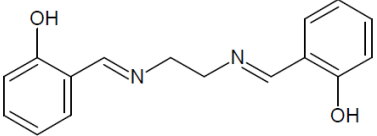
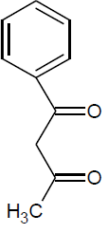
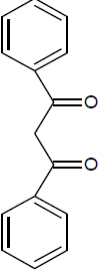
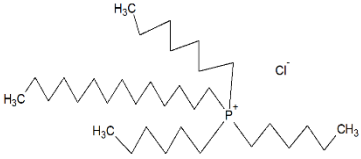
Strukturę zsyntezowanych związków **L2** - **L4** potwierdzono stosując spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁵N NMR) oraz metody wysokorozdzielczej i tandemowej spektrometrii mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-HRMS, HCD MS/MS). Przeprowadzone eksperymenty NMR oraz HRMS i MS/MS nie były tematem niniejszych rozprawy doktorskiej, potwierdziły jednak budowę, masę cząsteczkową i skład pierwiastkowy nowych, zsyntezowanych pochodnych 2,6-bis((benzoilo-R)amino)pirydyny (R=H, 4-CH₃, 4-N(CH₃)₂) [**A2**].

9.2. Wykaz związków chemicznych pełniących rolę ekstrahenta/nośnika jonów metali w niniejszych badaniach

Do usuwania wybranych jonów metali d-elektronowych (metali kolorowych, metali szlachetnych) z wodnych roztworów wykorzystano szereg związków chemicznych, zarówno zsyntetyzowanych w tym celu, jak i związków komercyjnie dostępnych (Tabela 6), które wykazują zdolność wiązania jonów metali.

Tabela 6. Związki chemiczne wykorzystane podczas separacji jonów metali z wodnych roztworów w procesach SE oraz SP.

Symbol	Ekstrahent/nośnik jonów metali	Separowany jon metalu	Metoda separacji	Oznaczenie artykułu naukowego
L1	 <p>2,6-DAP</p>	Cu²⁺, Zn²⁺	<ul style="list-style-type: none"> • SE, • TP. 	<u>A1</u>
L2	 <p>2,6-(N,N'-dibenzoilo)- diaminopyrydyna</p>	Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺	<ul style="list-style-type: none"> • SE, • AP. 	<u>A2</u>
L3	 <p>2,6-bis(4-metylobenzoilo)- diaminopyrydyna</p>	Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺	<ul style="list-style-type: none"> • SE, • AP. 	<u>A2</u>
L4	 <p>2,6-bis(4-dimetyloaminobenzoilo)- diaminopyrydyna</p>	Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺	<ul style="list-style-type: none"> • SE, • AP. 	<u>A2</u>
L5	 <p>2,6-bis(4-metoksybenzoilo)- diaminopyrydyna</p>	Cu²⁺, Au³⁺, Ag⁺, Pd²⁺, Pt²⁺	<ul style="list-style-type: none"> • SE, • AP. 	<u>A3, A4</u>

L6	 <p style="text-align: center;">2-BP</p>	Cu^{2+} , Ag^{+}	<ul style="list-style-type: none"> • SE, • AP. 	<u>A5</u>
L7	 <p style="text-align: center;">Salen</p>	Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • SE, • AP, • TP. 	<u>A6, A7</u>
L8	 <p style="text-align: center;">BA</p>	Cu^{2+}	• TP.	<u>A8</u>
L9	 <p style="text-align: center;">DBM</p>	Cu^{2+}	• TP.	<u>A9</u>
L10	 <p style="text-align: center;">Cyphos IL 101</p>	Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Au^{3+} , Ag^{+} , Pd^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • LP, • SP. 	<u>A10</u>

10. Warunki prowadzenia ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej usunięto wybrane jony metali z wodnych roztworów modelowych. Fazę wodną stanowił roztwór o określonym stężeniu, zawierający odpowiednie jony metali kolorowych (Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II)) lub jony metali szlachetnych (Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II)). Natomiast fazę organiczną otrzymano przez rozpuszczenie odpowiedniego ekstrahenta (**L1 – L7**) w chloroformie. Tak przygotowane roztwory o takiej samej objętości wprowadzono do wyskalowanych probówek. W celu ustalenia odpowiedniego pH układu (odpowiadającemu pKa ekstrahenta) do układu ekstrakcyjnego dodano wodę amoniakalną [**A1 – A7**]. Podczas gdy, KNO₃ dodano w celu zachowania odpowiedniej siły jonowej. Probówki zawierające niemieszające się ze sobą fazy (wodną i organiczną) wytrząsano mechanicznie (600 obr./min) przez jedną godzinę w temperaturze pokojowej, tj. 25°C ± 0,2°C. Po ustaleniu równowagi oddzielono fazę organiczną od fazy wodnej. Metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA) lub metodą spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) oznaczono zawartość metalu w fazie wodnej po procesie ekstrakcji. W fazie organicznej otrzymano związek kompleksowy metal:ligand.

Ponieważ przedstawiono podstawowe parametry przeprowadzonych eksperymentów SE wybranych jonów metali kolorowych za pomocą badanych związków **L1 - L6** z jednoskładnikowych roztworów modelowych.

- 1) SE jonów Cu(II) i Zn(II) za pomocą związku **L1**, który pełnił rolę ekstrahenta.

Tabela 7. Warunki przeprowadzenia SE jonów Cu(II) i Zn(II) za pomocą **L1** [**A1**].

C _M	M:L	C _M	pH	C _M	pH
L1		Cu(II)		Zn(II)	
0,025	4:1	0,1	7,70	0,1	7,26
0,05	2:1		7,77		7,71
0,075	1,3:1		7,92		7,08
0,1	1:1		7,82		7,26

Odchylenie standardowe C_M oraz pH wynosi ± 0,01.

- 2) SE jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) za pomocą następujących ekstrahentów: **L2**, **L3** i **L4**.

Tabela 8. Warunki prowadzenia SE jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) za pomocą **L2 - L4** [**A2**].

C _M	M:L	C _M	pH	C _M	pH	C _M	pH	C _M	pH
L2		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)		Co(II)	
0,010	1:1	0,010	10,016	0,010	10,216	0,010	10,298	0,010	9,920
	1:2	0,005	8,256	0,005	8,654	0,005	7,845	0,005	8,567
	1:5	0,002	10,424	0,002	10,728	0,002	10,510	0,002	10,463
C _M	M:L	C _M	pH	C _M	pH	C _M	pH	C _M	pH
L3		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)		Co(II)	
0,010	1:1	0,010	10,145	0,010	10,138	0,010	10,043	0,010	10,050
	1:2	0,005	7,985	0,005	7,859	0,005	7,955	0,005	7,756
	1:5	0,002	10,753	0,002	10,716	0,002	10,573	0,002	10,553
C _M	M:L	C _M	pH	C _M	pH	C _M	pH	C _M	pH
L4		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)		Co(II)	
0,010	1:1	0,010	10,160	0,010	10,209	0,010	10,134	0,010	10,139

	1:2	0,005	8,157	0,005	7,659	0,005	8,254	0,005	8,651
	1:5	0,002	10,792	0,002	10,682	0,002	10,580	0,002	10,645

Odchylenie standardowe C_M wynosi $\pm 0,01$ oraz pH wynosi $\pm 0,001$.

3) SE jonów Cu(II) za pomocą związku **L5** i **L6** zastosowanych, jako ekstrahenty.

Tabela 9. Warunki prowadzenia SE jonów Cu(II) za pomocą ekstrahentów **L5** i **L6** [**A4**, **A5**].

C_M		M:L	pH
L5	Cu(II)		
0,0001	0,0001	1:1	5,25
0,00025		0,4:1	5,50
0,0005		0,2:1	5,41
0,00075		0,1:1	5,16
0,001		10:1	5,34
L6	Cu(II)	M:L	pH
0,1	0,015	1:18	2,77

Odchylenie standardowe C_M wynosi $\pm 0,00001$ oraz pH wynosi $\pm 0,01$.

4) SE jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) za pomocą związku **L7**.

Tabela 10. Warunki prowadzenia SE jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) za pomocą ekstrahenta **L7** [**A7**].

C_M	M:L	C_M	pH	C_M	pH	C_M	pH
L7		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)	
$3,6 \cdot 10^{-5}$	1:0,5	$7,2 \cdot 10^{-5}$	12,587	$7,2 \cdot 10^{-5}$	12,501	$7,2 \cdot 10^{-5}$	12,514
$7,2 \cdot 10^{-5}$	1:1	$7,2 \cdot 10^{-5}$	12,498	$7,2 \cdot 10^{-5}$	12,505	$7,2 \cdot 10^{-5}$	12,487
$10,8 \cdot 10^{-5}$	1:1,5	$7,2 \cdot 10^{-5}$	12,499	$7,2 \cdot 10^{-5}$	12,411	$7,2 \cdot 10^{-5}$	12,541

Odchylenie standardowe C_M wynosi $\pm 0,00001$ oraz pH wynosi $\pm 0,001$.

Z kolei w tabeli 11 i 12 zestawiono warunki prowadzenia ekstrakcji rozpuszczalnikowej wybranych jonów metali szlachetnych (jonów Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II)) za pomocą związków **L5** i **L7** oraz jonów Ag(I) za pomocą związku **L6** z roztworów jedno- oraz wieloskładnikowych.

Tabela 11. Warunki prowadzenia SE wybranych jonów metali szlachetnych z wodnych roztworów jednoskładnikowych za pomocą związków **L5** i **L6** [**A3**, **A5**].

C_M	M:L	C_M	pH	C_M	pH	C_M	pH	C_M	pH
L5		Au(III)		Ag(I)		Pd(II)		Pt(II)	
0,005	1:1	0,005	1,86	0,005	1,98	0,005	1,50	0,005	1,48
0,008	1:5	0,0016	1,52	0,0016	2,11	0,0016	1,50	0,0016	1,49
0,008	1:10	0,0008	1,53	0,0008	1,25	0,0008	1,48	0,0008	1,51
L6	M:L	-	-	Ag(I)	pH	-	-	-	-
0,1	1:18	-	-	0,009	2,29	-	-	-	-

Odchylenie standardowe C_M wynosi $\pm 0,0001$ oraz pH wynosi $\pm 0,01$.

Tabela 12. Warunki prowadzenia SE jonów Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II) z wodnych roztworów jedno- i wieloskładnikowych za pomocą związku **L7** [A6].

Roztwory jednoskładnikowe									
C_M	M:L	C_M	pH	C_M	pH	C_M	pH	C_M	pH
L7		Au(III)		Ag(I)		Pd(II)		Pt(II)	
0,005	1:1	0,005	9,132	0,009	10,247	0,009	8,997	0,005	8,997
0,010	1:5	0,002	9,325	0,002	10,354	0,002	9,015	0,002	9,214
0,010	1:10	0,001	9,456	0,001	10,119	0,001	9,111	0,001	9,059
Roztwory wieloskładnikowe									
L7	M:L				Au(III)	Ag(I)	Pd(II)	Pt(II)	pH
0,0025	1:1	Dla sumy wszystkich jonów metali			0,00062				9,285
	1:4	Dla pojedynczego jonu metalu							
0,01	1:4	Dla sumy wszystkich jonów metali							
	1:16	Dla pojedynczego jonu metalu							9,197

Odchylenie standardowe C_M oraz pH wynosi $\pm 0,001$.

11. Warunki prowadzenia procesów separacyjnych: AP i TP

Pierwszym etapem prowadzonych badań było otrzymanie polimerowych membran, które następnie wykorzystano podczas TP przez PIM lub AP na PM.

Otrzymywanie polimerowych membran

PM otrzymano na drodze wylewania na szklaną szalkę roztworu składającego się z polimerowej matrycy tj. poli(chlorku winylu), o zawartości wagowej 60% rozpuszczonego w THF, 20% wag. plastyfikatora, jakim był ADO oraz odpowiedniego nośnika jonów metali (**L1 – L10**) o zawartości wagowej wynoszącej 20 lub 40% wag. (Tabela 13). Roztwór pozostawiono na 24 godziny w celu odparowania rozpuszczalnika ($25 \pm 0,2^\circ\text{C}$). Tak otrzymane PMs kondycjonowano w wodzie destylowanej przez kolejne 12 godzin. Po wysuszeniu oraz zmierzeniu grubości membran zastosowano je odpowiednio do usunięcia wybranych jonów metali z wodnych roztworów odpowiednią metodą separacyjną (AP lub/i TP).

Tabela 13. Skład PM zastosowanych do usunięcia wybranych jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów.

Rodzaj nośnika i jego zawartość w membranie	Proces separacji	Odzyskiwany jon metalu	Literatura
20% L1	PIM	$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	<u>A1</u>
20% L2	AP	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	<u>A2</u>
20% L3	AP	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	<u>A2</u>
20% L4	AP	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	<u>A2</u>
20% L5	AP	$\text{Cu}^{2+}, \text{Au}^{3+}, \text{Ag}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$	<u>A3, A4</u>
20% L6	AP	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+$	<u>A5</u>
20% L7	AP	$\text{Au}^{3+}, \text{Ag}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$	<u>A6</u>
20% i 40% L7	AP, TP	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	<u>A7</u>
20% L8	TP	Cu^{2+}	<u>A8</u>
20% L9	TP	Cu^{2+}	<u>A8</u>
20% L10	AP	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Au}^{3+}$	<u>A9</u>

Transport jonów metali za pomocą PIMs

TP jonów metali przez PIMs otrzymane w wyżej wymieniony sposób przeprowadzono w specjalnie przeznaczonym do tego celu urządzeniu, które umożliwia jednoczesne przeprowadzenie procesu ekstrakcji i reekstrakcji ($25 \pm 0,2^\circ\text{C}$). W komorze modułowej pomiędzy dwoma przedziałami komór umieszczono PIM. W komorach urządzenia, do których wprowadzono mieszała magnetyczne, umieszczono odpowiednio fazę zasilającą (roztwór jonów metali) i fazę odbierającą. Transport jonów metali przez PIM prowadzono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej.

TP jonów metali przez PIM przeprowadzono w celu odzysku wybranych jonów metali z wodnych roztworów za pomocą następujących nośników jonów: **L1, L7** oraz **L8 i L9**.

1. PIM zawierającą 20% wag. **L1**, jako nośnika zastosowano w celu usunięcia jonów Cu(II) i Zn(II). Fazę zasilającą stanowił $0,01 \text{ mol/dm}^3$ roztwór odpowiedniego jonu metalu (Cu(II) i Zn(II)), pH roztworów utrzymywano na stałym poziomie (ok. 7) za

- pomocą roztworu amoniaku. Do fazy zasilającej dodano roztwór KNO_3 w celu utrzymania stałej siły jonowej. Fazę odbierającą stanowił roztwór HNO_3 o stężeniu $0,005 \text{ mol/dm}^3$. Objętość obu faz wynosiła 45 cm^3 [A1].
2. PIM zawierające 20% i 40% wag. L7, jako nośnika wykorzystano do usunięcia jonów Ni(II), Cu(II) i Zn(II) z roztworów jednoskładnikowych. Fazę zasilającą stanowił roztwór badanego jonu metalu o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$ każdy, a fazę odbierającą $0,05 \text{ mol/dm}^3$ roztwór kwasu azotowego(V). Za pomocą roztworu amoniaku pH fazy zasilającej doprowadzono do wartości ok. 12,5 [A7].
 3. PIMs o zawartości 20% wag. związku L8 lub L9 wykorzystano do odseparowania jonów Cu(II) z równomolowej mieszaniny jonów Cu(II)-Co(II)-Ni(II) w temperaturze $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$, przy mieszaniu mechanicznym 600 obr./min. Stężenie jonów Cu(II) w fazie zasilającej wynosiło $0,001 \text{ mol/dm}^3$. Jako fazę odbierającą zastosowano $0,5 \text{ mol/dm}^3$ roztwór HCl [A8].

Sorpcja/desorpcja jonów metali na PM

Sorpcja jonów metali na PM w odróżnieniu do TP jest procesem statycznym. W celu przeprowadzenia AP polimerową membranę zanurzano w roztworze fazy zasilającej ($25 \pm 0,2^\circ\text{C}$). Wówczas w optymalnych warunkach procesu (stężenie fazy zasilającej, rodzaj i stężenie nośnika w membranie, czas kontaktu membrana/faza zasilająca, pH układu reakcyjnego) jony metali obecne w fazie zasilającej są wiązane przez nośnik zawarty w membranie (zachodzi proces kompleksowania jonów metali). Następnie przeprowadzono proces odwrotny, czyli desorpcję. Desorpcję jonów metali związanych przez PM przeprowadzono poprzez zanurzenie otrzymanej po procesie sorpcji polimerowej membrany w roztworze fazy odbierającej (najczęściej roztworu kwasu nieorganicznego), wówczas zachodzi przeniesienie zawiązanych przez PM jonów metalu do innej fazy wodnej. W tabeli 14 i 15 zestawiono podstawowe parametry procesu sorpcji jonów metali kolorowych (L2 - L4, L6 - L7) oraz jonów metali szlachetnych za pomocą PM zawierających badane nośniki jonów metali (L5, L7).

Tabela 14. Podstawowe warunki prowadzenia AP jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) na PMs zawierających związki L2-L4 i L6-L7, jako nośniki jonów metali [A2, A5, A7].

C_M	M:L	C_M	pH	C_M	pH	C_M	pH	C_M	pH
L2		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)		Co(II)	
0,05	1:5	0,01	9,262	0,01	9,345	0,01	10,609	0,01	10,654
L3		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)		Co(II)	
0,05	1:5	0,01	9,194	0,01	10,850	0,01	9,332	0,01	10,456
L4		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)		Co(II)	
0,05	1:5	0,01	9,428	0,01	9,506	0,01	10,895	0,01	9,850
L6	n	Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)		Co(II)	
0,09	1,9:1	0,166	2,773	-	-	-	-	-	-
L7		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)		Co(II)	
0,05	1:2,5	0,019	12,51	0,019	12,50	0,019	12,53	-	-
0,20	1:5	0,019	12,50	0,019	12,50	0,019	12,50	-	-

Odchylenie standardowe C_M wynosi $\pm 0,001$ oraz pH wynosi \pm odpowiednio 0,01 i 0,001.

Tabela 15. Podstawowe warunki prowadzenia AP jonów Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II) na PMs zawierających związki **L5-L7**, jako nośniki jonów metali [**A3, A5, A6**].

Roztwory jednoskładnikowe										
C_M	M:L	C_M	pH	C_M	pH	n	C_M	pH	C_M	pH
L5		Au(III)		Pt(II)		M:L	Pd(II)		Ag(I)	
0,04	3:1	0,005	1,52	0,005	2,11	1,6:1	0,009	1,48	0,009	1,48
L6	M:L	Au(III)	pH	Pt(II)	pH	n	Pd(II)	pH	Ag(I)	pH
0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	0,003	2,289
L7	M:L	Au(III)	pH	Pt(II)	pH	n	Pd(II)	pH	Ag(I)	pH
0,06	1:6	0,0004	9,99	0,0004	9,18	1:12	0,00075	9,57	0,00075	10,06
Roztwory wieloskładnikowe										
C_M	M:L	C_M	pH	C_M	pH	n	C_M	pH	C_M	pH
L7		Au(III)		Pt(II)		M:L	Pd(II)		Ag(I)	
0,06	1:1,6	0,0001	12,50	0,0001	12,51	1:3	0,0002	12,55	0,0002	12,53

Odchylenie standardowe C_M wynosi $\pm 0,00001$ oraz pH wynosi $\pm 0,01$.

Ponadto Cyphos IL 101 wykorzystano do jednoczesnego odzysku jonów metali szlachetnych oraz ciężkich z roztworu uzyskanego po ługowania odpadów WEEE. W tym celu wykorzystano złom komputerowy, który zebrano w następujący sposób: piny procesora oddzielono od płytek za pomocą palnika lutowniczego, natomiast karty graficzne, pamięć RAM, modemy, pozłacane styki na płytkach PCB oddzielono mechanicznie. W pierwszym etapie badań złom komputerowy poddano procesowi ługowania w celu przeniesienia jonów metali do wodnego roztworu. Czynnikiem ługującym były: stężony kwas azotowy(V) i woda królewska. Po pewnym czasie w roztworze zawierającym rozpuszczoną próbkę złomu komputerowego w stężonym HNO_3 zaobserwowano na powierzchni roztworu płatki złota, które oddzielono od roztworu, następnie roztwór odwirowano i zważono odzyskane złoto. Natomiast nierozpuszczone pozostałości złomu komputerowego ługowano w wodzie królewskiej. Stężenie jonów metali w wodnym roztworze analizowano metodą ICP-MS. Tak przygotowany roztwór poddano procesowi sorpcji jonów metali na PM o zawartości 20% wag. nośnika **L10** [**A9**].

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

12. Wyniki przeprowadzonych procesów ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Przeprowadzone eksperymenty ekstrakcji rozpuszczalnikowej podzielono ze względu na rodzaj separowanych jonów metali, tj. na: ekstrakcję jonów metali kolorowych (1a) oraz ekstrakcję jonów metali szlachetnych (1b).

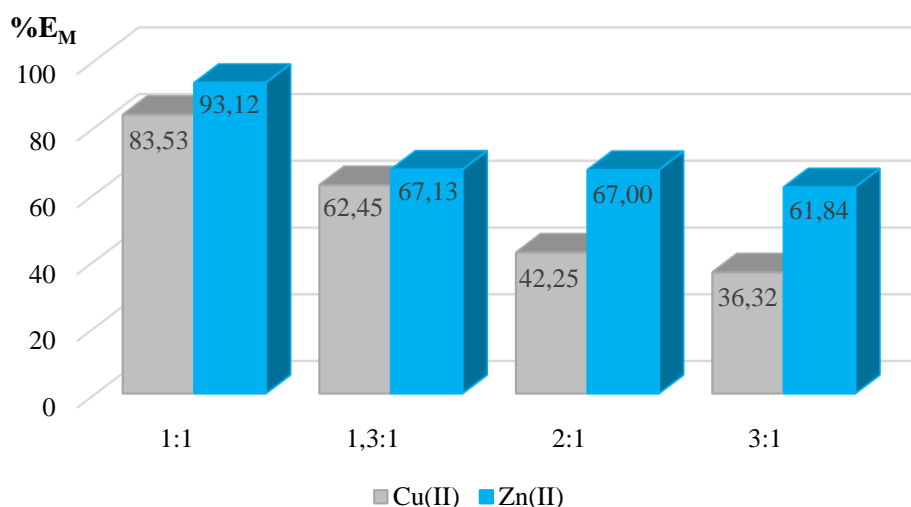
1a. W celu usunięcia jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Co(II) z modelowych, jednoskładnikowych roztworów zastosowano nierozpuszczalne w wodzie związki organiczne: 2,6-DAP i jej pochodne (**L1** - **L5**) oraz 2-BP i salen, które pełniły rolę ekstrahentów w analizowanych procesach.

W pracy **A1** porównano sposób usunięcia jonów miedzi(II) i cynku(II) z wodnych roztworów metodą SE z wykorzystaniem związku **L1** pełniącego rolę ekstrahenta. Po przeprowadzonym procesie SE stwierdzono, że współczynniki podziału jonów miedzi(II) wynosiły od 0,57 do 5,07, podczas gdy jonów cynku(II) od 1,69 do 4,92, w zależności od stężenia ekstrahenta w próbce (Tabela 16). Ponadto zaobserwowano, że procent ekstrakcji wzrasta wraz ze wzrostem stężeniem 2,6-DAP w fazie organicznej. W przypadku jonów Cu(II) procent ekstrakcji wynosił od 36,22 do 83,53%, podczas gdy dla jonów Zn(II) wynosił od 61,84 do 93,12%, przy czym najwyższe wartości %E_M dla obu jonów metali uzyskano przy stosunku molowym metal:ligand wynoszącym 1:1 (Rysunek 3) [**A1**].

Tabela 16. Stosunek podziału jonów Cu(II) i Zn(II) po przeprowadzonym procesie SE za pomocą związku **L1** [**A1**].

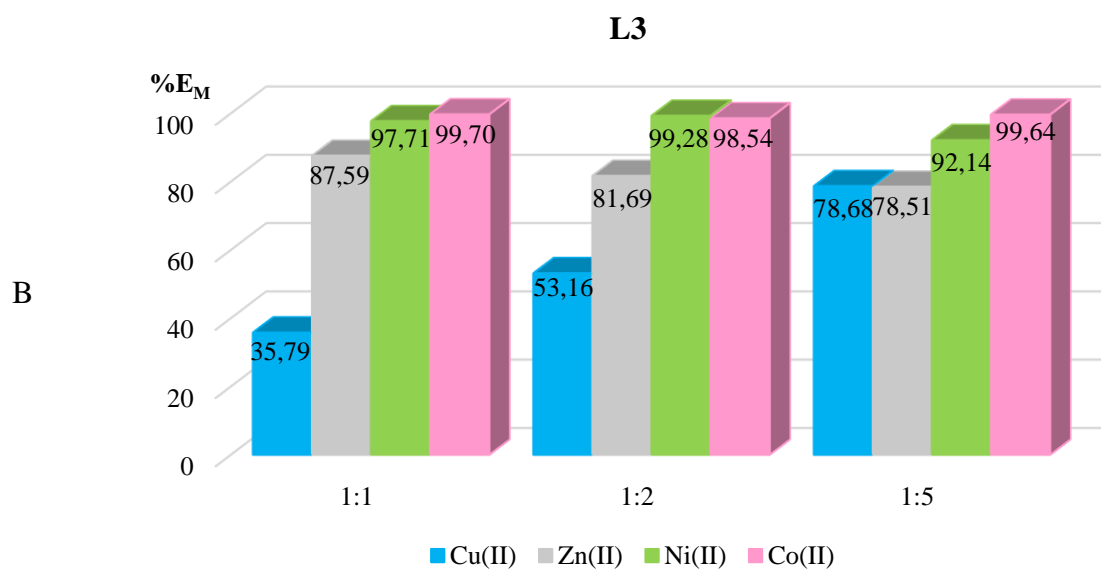
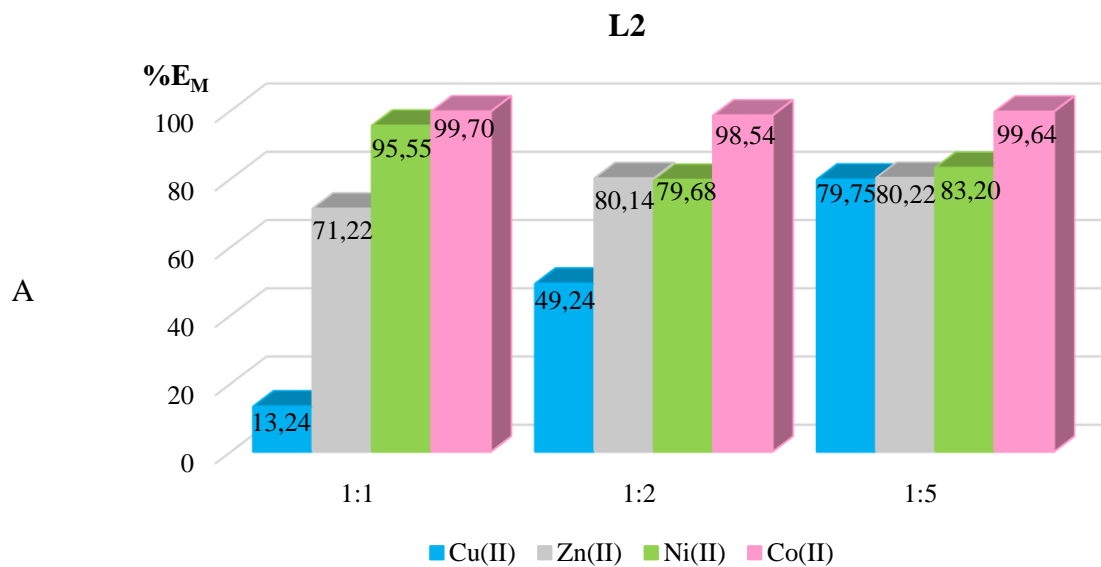
M:L	Cu(II)	Zn(II)
1:1	5,07	4,92
1,3:1	1,66	2,04
2:1	0,73	2,02
4:1	0,57	1,69

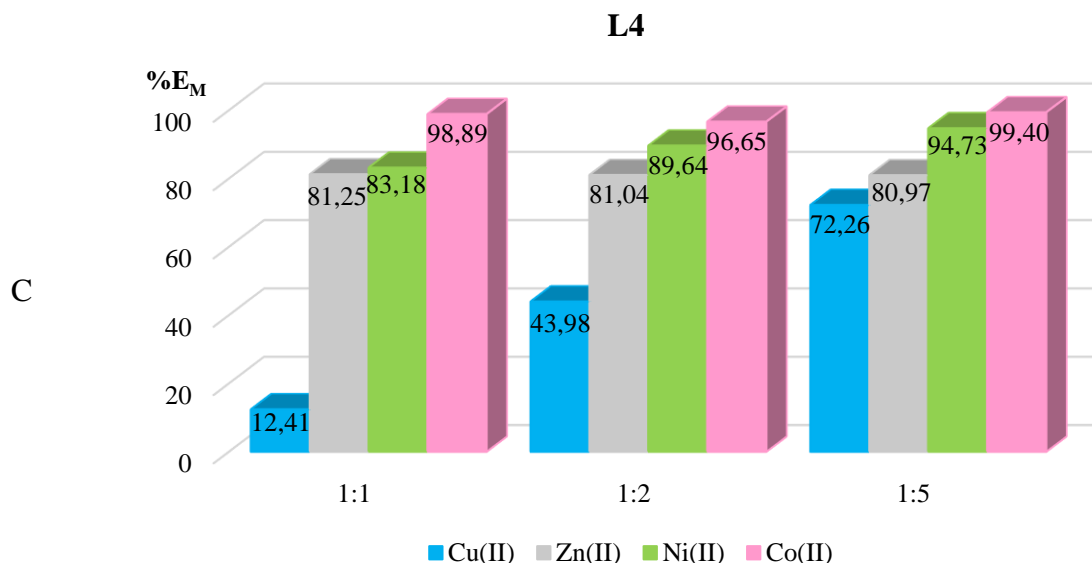
Odchylenie standardowe D_M wynosi ± 0,01.

L1

Rysunek 3. Procent usuwania jonów Cu(II) i Zn(II) z wodnych modelowych roztworów za pomocą związku **L1**, stosowanego jako ekstrahent [**A1**]. Odchylenie standardowe %E_M wynosi $\pm 0,01$.

Następnie zbadano szereg zsyntezowanych pochodnych 2,6-diaminopirydyny od **L2** do **L4**. Na podstawie przeprowadzonych i opisanych w publikacji **A2** procesów SE jonów miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) i cynku(II) jednoznacznie stwierdzono, że stężenie jonów metali i odpowiednich ligandów (**L2 - L4**) ma istotny wpływ na wydajność procesów ekstrakcji. Najwyższe wartości %E_M uzyskano przy stosunku molowym metal:ligand wynoszącym 1:5 w przypadku jonów Cu(II), Ni(II) i Co(II). Natomiast jony Zn(II) najefektywniej wyekstrahowano, gdy stosunek molowy metal:ligand wynosił 1:1. Ponadto stwierdzono, że wzrost stężenia ekstrahenta w próbie nieznacznie wpływa na wzrost %E_M usuwanego jonu metalu (Rysunek 4). Współczynniki podziału analizowanych kompleksów metali ze wszystkimi związkami (**L2 - L4**) wzrastały w kolejności: Cu(II) < Zn(II) < Ni(II) < Co(II), dla większości eksperymentów, przy czym D_M jonów Cu(II) wynosiły od 0,141 do 3,039, podczas gdy dla jonów Ni(II) od 3,921 do 137,861 oraz od 28,850 do 343,710 dla jonów Co(II) i od 3,653 do 7,056 dla jonów Zn(II), w zależności od zastosowanego liganda (**L2 - L4**) i jego stężenia (Tabela 17) [**A2**].





Rysunek 4. Procent usuwania jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Co(II) z wodnych modelowych roztworów za pomocą związków **L2** – **L4**, stosowanych jako ekstrahenty w badanych procesach [A2]. Odchylenie standardowe %E_M wynosi ± 0,01.

Tabela 17. Stosunek podziału jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Co(II) po przeprowadzonym procesie SE za pomocą związków **L2** - **L4** [A2].

M:L	Cu(II)			Zn(II)		
	L2	L3	L4	L2	L3	L4
1:1	0,152	0,577	0,141	4,327	7,056	4,333
1:2	0,970	1,135	0,785	4,035	4,461	4,274
1:5	3,939	3,689	3,398	4,057	3,653	4,256
M:L	Ni(II)			Co(II)		
	L2	L3	L4	L2	L3	L4
1:1	21,486	42,765	4,944	343,710	144,544	88,719
1:2	3,921	11,722	8,652	67,493	73,529	28,850
1:5	4,953	137,861	17,993	281,621	731,722	164,552

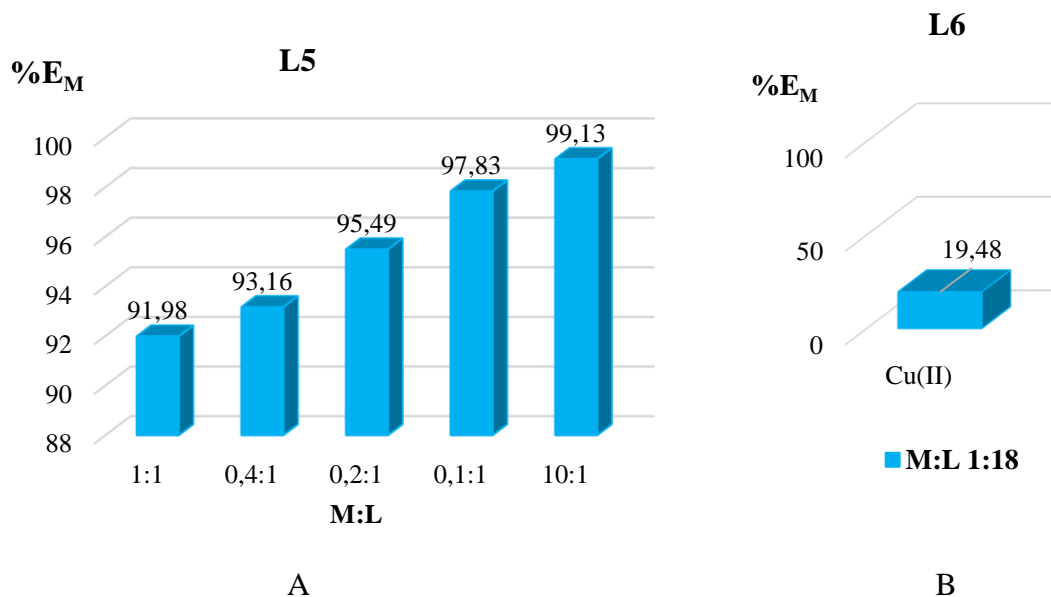
Odchylenie standardowe D_M wynosi ± 0,001.

Ponadto w celu usunięcia jonów miedzi(II) z wodnych roztworów modelowych, jako ekstrahent zastosowano związek **L5** oraz **L6**. Stwierdzono, że w analizowanym przypadku współczynnik podziału wzrasta wraz z procentem ekstrakcji jonów miedzi(II) w badanych próbach (od 11,469 do 113,942) (Tabela 18). Zaobserwowano, że dziesięciokrotny nadmiar liganda **L5** w próbce nie wpływa znacząco na efektywność procesu. Najefektywniej wyekstrahowano jony Cu(II) z roztworu wodnego (99,13%) przy stosunku molowym M:L wynoszącym 10:1 (Rysunek 5A). [A4]. Proces ekstrakcji jonów Cu(II) prawdopodobnie jest wynikiem utworzenia związku kompleksowego poprzez atomy tlenu obecne w grupach karbonylowych związku **L5**. Ponadto stwierdzono, że 2-BP może pełnić rolę ekstrahenta w procesie usunięcia jonów miedzi(II) z wodnych roztworów, jednak %E_M wynosił tylko ok. 19% (Rysunek 5B). Stwierdzono, że wartość pH wpływa na zdolność cząsteczki (pK_a) do przyjmowania protonów, ponieważ związek 2-BP przy wartości pH ok. 2,9 występuje w postaci zjonizowanej, stąd prowadzenie procesu ekstrakcji przy pH wyższym od wartości pK_a zwykle zmniejsza ilość usuwanych jonów metali [A5].

Tabela 18. Stosunek podziału jonów Cu(II) po przeprowadzonym procesie SE za pomocą związków **L5** i **L6** [A4, A5].

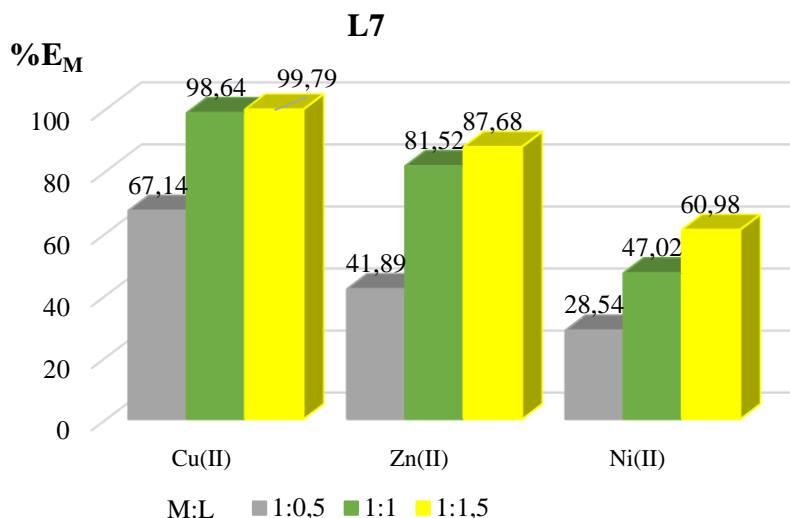
Ekstrahent	L5					L6
M:L	1:1	0,4:1	0,2:1	0,1:1	10:1	1:18
D_M	11,469	13,618	21,172	45,083	113,942	0,24

Odchylenie standardowe D_M wynosi \pm odpowiednio 0,001 i 0,0 dla związku **L5** i **L6**.



Rysunek 5. Procent usuwania jonów Cu(II) z wodnych modelowych roztworów za pomocą związków **L5** i **L6**, stosowanych jako ekstrahenty w badanych procesach [A4, A5]. Odchylenie standardowe %E_M wynosi \pm 0,07.

Ponadto w celu usunięcia jonów miedzi(II), cynku(II) i niklu(II) z wodnych roztworów zastosowano związek **L7**. Przeprowadzono eksperymenty SE dla dwóch układów różniących się stosunkiem molowym metal:ligand. W badanym układzie, w którym stosunek molowy metal:ligand wynosił 1:1 najefektywniej wyekstrahowano jony Cu(II) (98,64%), a najmniej efektywnie odseparowano jony Ni(II) (47,02%) (Rysunek 6). Stwierdzono jednak, że proces SE był najskuteczniejszy, gdy zastosowano nadmiar salenu, jako ekstrahenta w stosunku do separowanego jonu metalu (1:1,5). Reasumując %E_M jonów metali wzrastał w następującej kolejności: Ni(II) > Cu(II) > Zn(II), analogicznie wraz ze wzrostem elektroujemności badanych jonów metali. Wzrost elektroujemności jonu metalu prawdopodobnie wpływa na większe powinowactwo badanego metalu do salenu. Można stwierdzić, że w celu usunięcia jonów Cu(II) i Zn(II) optymalny stosunek metal:ligand wynosi 1:1, podczas gdy ekstrahując jony Ni(II) nadmiar liganda (M:L = 1:1,5) spowodował wzrost procentu ekstrakcji o ok. 53% [A7].



Rysunek 6. Procent usuwania jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) z wodnych modelowych roztworów za pomocą związku **L7**, stosowanego jako ekstrahent w badanych procesach **[A7]**. Odchylenie standardowe %E_M wynosi ± 0,01.

Ponadto współczynnik podziału malał analogicznie jak w przypadku efektywności usuwania badanych jonów metali: Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) (Tabela 19).

Tabela 19. Stosunek podziału jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) po przeprowadzonym procesie SE za pomocą związku **L7** **[A7]**

M:L	1:0,5			1:1			1:1,5		
Jon metalu	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)
D _M	2,04	0,72	0,40	72,79	4,41	0,89	486,00	7,12	1,56

Odchylenie standardowe D_M wynosi ± 0,01.

1b. Podczas usuwania jonów metali Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II) z wodnych modelowych roztworów (jednoskładnikowych lub/i wieloskładnikowych), jako ekstrahenty zastosowano związki: **L5**, **L6** oraz **L7**.

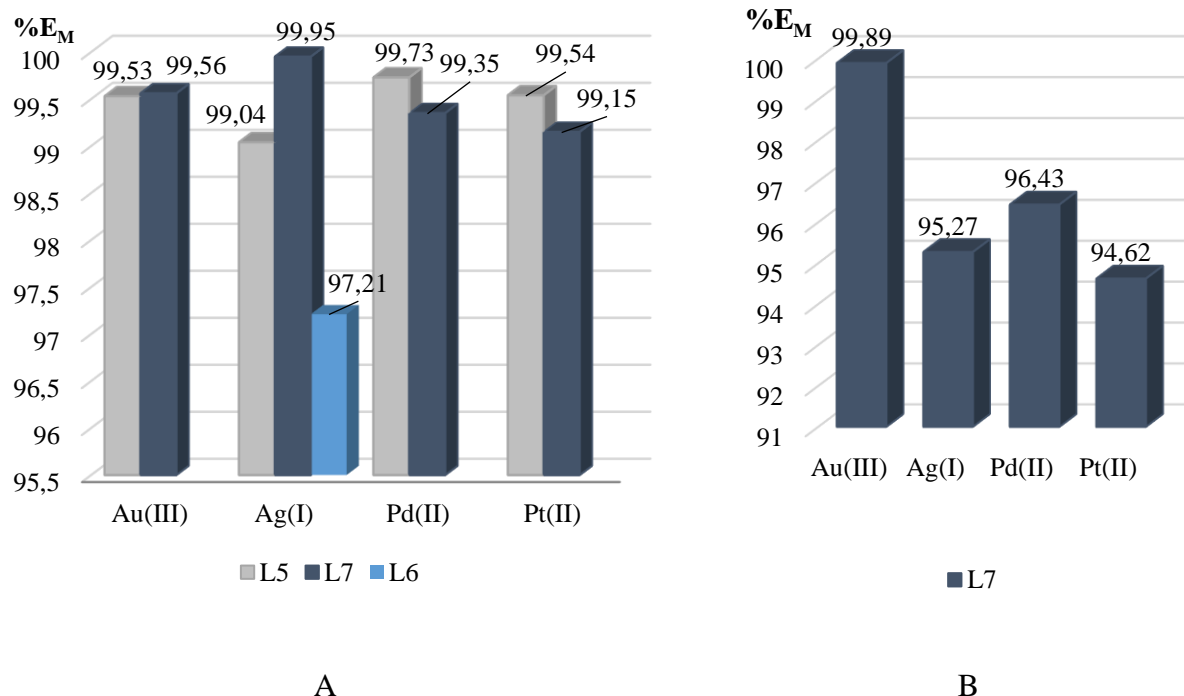
W analizowanych roztworach współczynnik podziału wzrasta wraz ze wzrostem procentu ekstrakcji, przy stosunku molowym metal:ligand wynoszącym 1:1. Wobec tego podczas SE za pomocą związku **L5**, w roztworach jednoskładnikowych D_M malał odpowiednio w następującej kolejności: Pd(II) > Pt(II) > Au(III) > Ag(I) **[A3]**. Z kolei w wyniku przeprowadzonego procesu SE jonów Ag(I) i jonów Cu(II) za pomocą związku **L6**, stwierdzono, selektywność badanego ekstrahenta względem jonów srebra(I) **[A5]**. Natomiast stosując salen, jako nośnik stosunek podziału w roztworze jednoskładnikowym malał w kolejności: Ag(I) > Au(III) > Pd(II) > Pt(II), a w roztworze wieloskładnikowym Au(III) > Pd(II) > Ag(I) > Pt(II) **[A7]** (Tabela 20).

Tabela 20. Stosunek podziału jonów Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II) po przeprowadzonym procesie SE z roztworów jedno- i wieloskładnikowych (M:L=1:1 dla roztworów jednoskładnikowych i 4:1 dla roztworów wieloskładnikowych) za pomocą związków **L5** – **L7** [**A3**, **A5**, **A6**].

Roztwór jednoskładnikowy				
Ekstrahent	Au(III)	Ag(I)	Pd(II)	Pt(II)
L5	213,89	104,20	370,58	217,93
L6	-	34,90	-	-
L7	227,72	2074,55	152,34	116,15
Roztwór wieloskładnikowy				
	Au(III)	Ag(I)	Pd(II)	Pt(II)
L7	994,60	27,56	27,21	18,45

Odchylenie standardowe D_M wynosi $\pm 0,01$.

Wyniki eksperymentalne potwierdzają, że badane związki **L5** – **L7** umożliwiają skuteczną separację jonów metali szlachetnych z wodnych modelowych roztworów. Procent ekstrakcji jonów srebra(I) za pomocą związku **L6** wyniósł ponad 97%, a jonów Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II) ponad 99% (Rysunek 7A). Ponadto stwierdzono, że związek **L7** jest skutecznym ekstrahentem wobec badanych jonów metali szlachetnych zarówno podczas separacji jonów metali z jednoskładnikowych, jak i z wieloskładnikowych roztworów wodnych (w zależności od separowanego jonu metalu $\%E_M$ wynosił od ok. 95% do 99,9%) (Rysunek 7B) [**A3**, **A5**, **A6**].



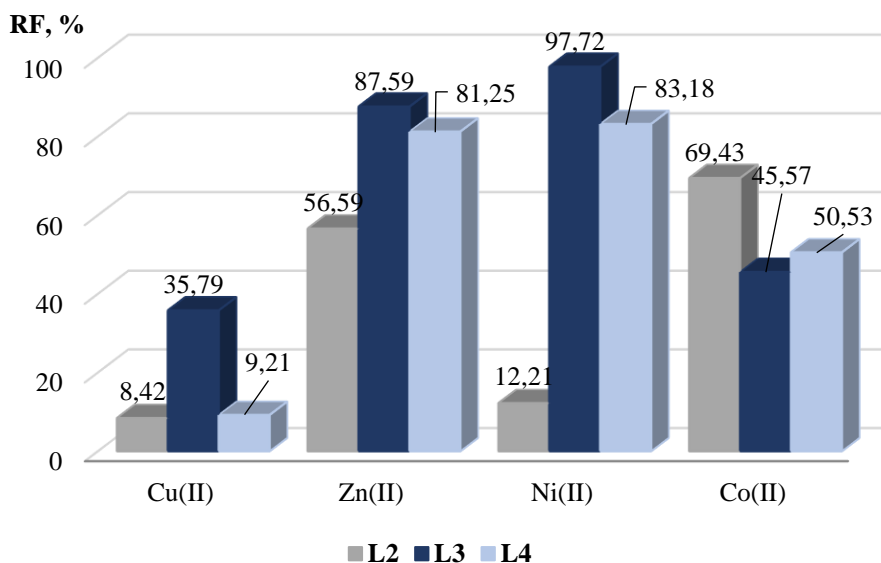
Rysunek 7. Procent usuwania jonów Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II) z wodnych modelowych, jednoskładnikowych (A) roztworów za pomocą związków **L5**, **L6** i **L7** oraz z modelowych, wieloskładnikowych roztworów (B) stosując związek **L7**, jako ekstrahent w badanych procesach (M:L=1:1) [**A3**, **A5**, **A6**]. Odchylenie standardowe $\%E_M$ wynosi $\pm 0,01$.

13. Wyniki przeprowadzonych procesów separacyjnych

Następnie przeprowadzono procesy separacyjne, takie jak transport jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne lub/i sorpcję jonów metali na polimerowej membranie w celu odseparowania wybranych jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów. Prowadzone eksperymenty podzielono ze względu na rodzaj separowanych jonów metali. Odzysk jonów Cu(II), Zn(II), Co(II) i Ni(II) z jednoskładnikowych roztworów modelowych przeprowadzono metodą AP i TP, przy czym w procesie AP, jako nośniki jonów zastosowano związki **L2 – L7** oraz **L10** [**A2**, **A4 – A6**, **A8**], a podczas TP, jako nośniki zastosowano związki **L1** i **L7 – L9** [**A1**, **A6 – A7**].

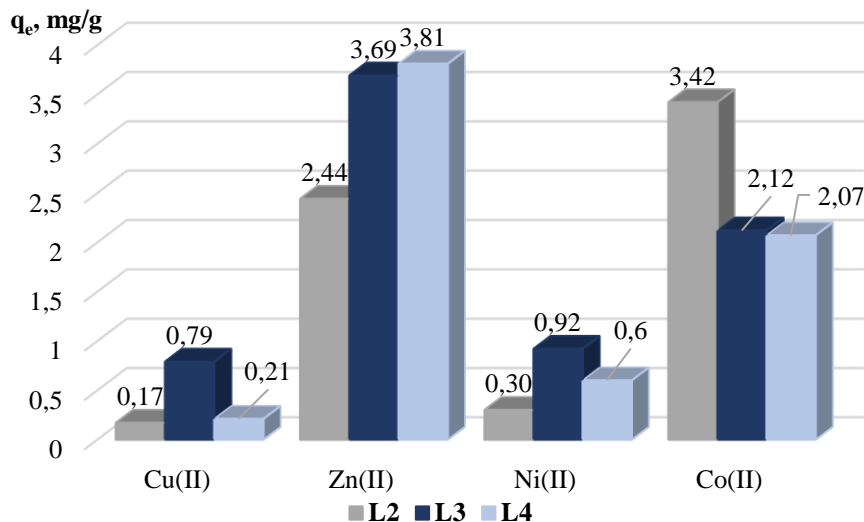
Procesy separacyjne (AP i TP) zastosowane do odzysku jonów Cu(II), Zn(II), Co(II) i Ni(II)

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że procent usuwania jonów metali za pomocą związków **L3** i **L4** stosowanych, jako nośniki malał w kolejności: Ni(II) > Zn(II) > Co(II) > Cu(II), a w przypadku związku **L2** następująco: Co(II) > Zn(II) > Ni(II) > Cu(II). Wszystkie eksperymenty prowadzone były przy 5-cio krotnym nadmiarze nośnika względem usuwanych jonów metali. Zatem można jednoznacznie stwierdzić, że badane związki **L2 – L4** mogą pełnić rolę skutecznych nośników w polimerowych membranach stosowanych do usunięcia jonów Ni(II), Zn(II) i Co(II) w przeciwieństwie do jonów Cu(II), których odseparowano tylko od ok. 8 do 36% (Rysunek 8).



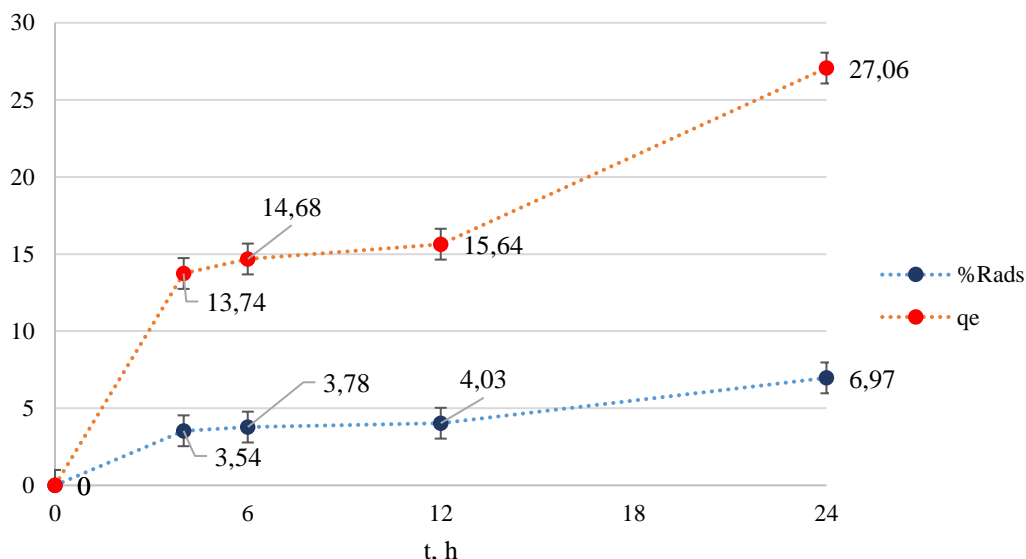
Rysunek 8. Procent usuwania jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Co(II) z wodnych modelowych roztworów za pomocą polimerowych membran zawierających 20% wag. odpowiednio związków **L2 – L4** [**A2**]. Odchylenie standardowe RF wynosi $\pm 0,01$.

Najniższe pojemności sorpcyjne badanych PMs zawierających odpowiednio 20% wag. nośników **L2 – L4** zaobserwowano dla jonów miedzi(II). Ponadto stwierdzono, że w przypadku polimerowych membran zawierających związek **L2**, jako nośnik pojemność sorpcyjna badanego materiału wzrastała wraz ze wzrostem usunięcia badanych jonów metali. Natomiast najwyższą pojemność sorpcyjną stwierdzono po procesie sorpcji jonów cynku(II) za pomocą polimerowych membran zawierających odpowiednio 20% wag. nośnika **L3** oraz **L4** [**A2**] (Rysunek 9).



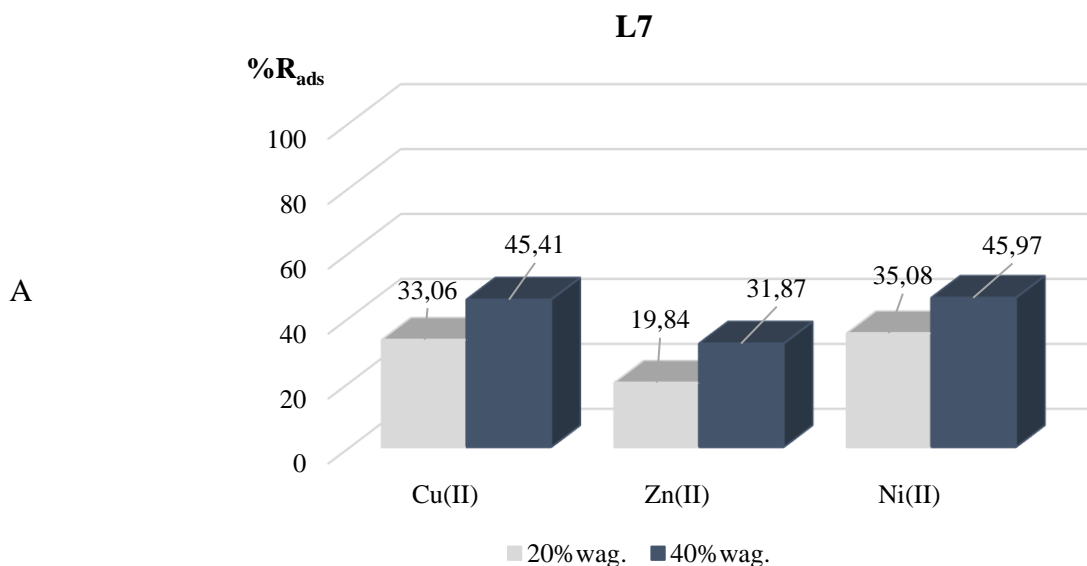
Rysunek 9. Pojemność sorpcyjna polimerowych membran zawierających 20% wag. odpowiednio związków **L2** – **L4** względem usuwania jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Co(II) z wodnych modelowych roztworów po 24 h trwania procesu [A2]. Odchylenie standardowe q_e wynosi $\pm 0,01$.

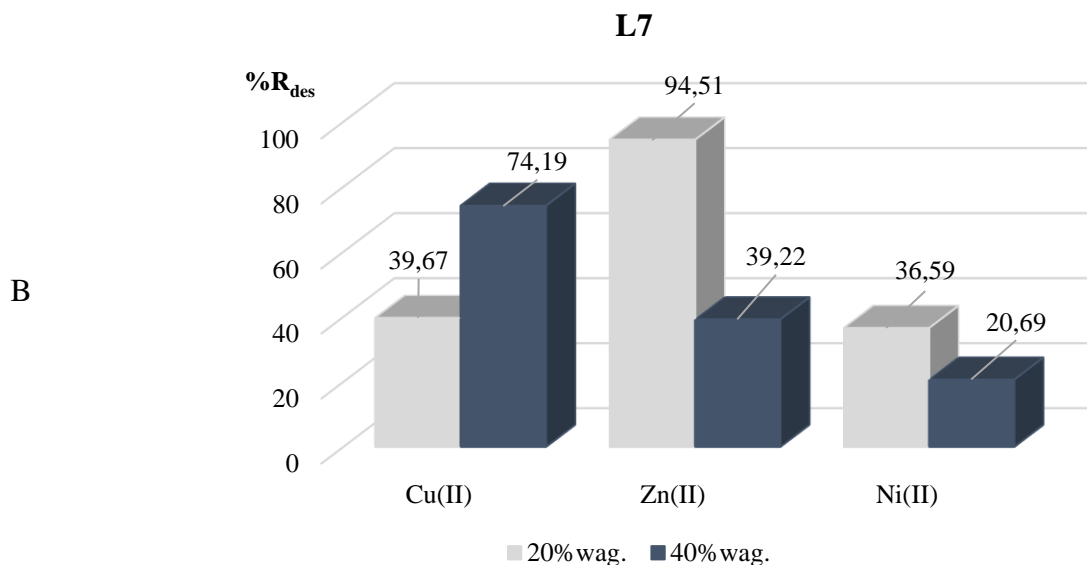
Ponadto stosując 2-BP, jako nośnik jonów miedzi(II), stwierdzono niskie wartości procentu usuwania jonów Cu(II), który po upływie 24 godzin trwania procesu wynosił tylko 6,97%, przy czym pojemność sorpcyjna wzrastała wraz z upływem czasu sorpcji od 13,74 mg/g do 27,06 mg/g. Wyniki badań jednoznacznie wskazują, że związek **L6** nie jest efektywnym nośnikiem, który można z powodzeniem zastosować do usunięcia jonów Cu(II) w prowadzonym procesie [A5] (Rysunek 10).



Rysunek 10. Wyniki usunięcia jonów Cu(II) metodą AP z modelowych roztworów jednoskładnikowych, przy zastosowaniu 20% wag. nośnika **L6** [A5]. Odchylenie standardowe $\%R_{ads}$ i q_e wynosi $\pm 0,01$.

Następnie w celu odzysku jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) z wodnych roztworów przeprowadzono AP za pomocą PMs o zawartości 20 i 40% wag. związku **L7**. Zaobserwowano stosunkowo niskie wartości $\%R_{ads}$ za pomocą salenu. Skuteczność sorpcji malała w kolejności Ni(II) > Cu(II) > Zn(II), niezależnie od zawartości nośnika w PM. Nieznacznie wyższe wartości usuwania badanych jonów metali stwierdzono przy użyciu membran, które zawierały 40% wag. nośnika, wówczas najefektywniej usunięto jony Ni(II) (45,97%) (Rysunek 11A). Ponadto stwierdzono, że podczas desorpcji najwyższe wartości $\%R_{des}$ (ponad 94% jonów Zn(II)) uzyskano dla membran zawierających 20% wag. związku **L7**, prawdopodobnie dlatego, że membrana ta podczas sorpcji związała najmniej Zn(II) (19,84%) (Rysunek 11B). Pojemność sorpcyjna polimerowych membran o zawartości 20% wag. nośnika **L7** wynosiła od ok. 14 do 25 mg/g w zależności od separowanego jonu metalu, przy czym najniższą wartość q_e zaobserwowano podczas usuwania jonów cynku(II) ($q_e=14$ mg/g, $\%R_{ads}=19,84\%$). Natomiast w przypadku PMs zawierających 40% wag. **L7** stwierdzono najwyższą wartość pojemności sorpcyjnej dla najefektywniej odseparowanych jonów niklu(II) ($q_e=24,83$ mg/g, $\%R_{ads}=45,97\%$) (Tabela 21) [**A7**].





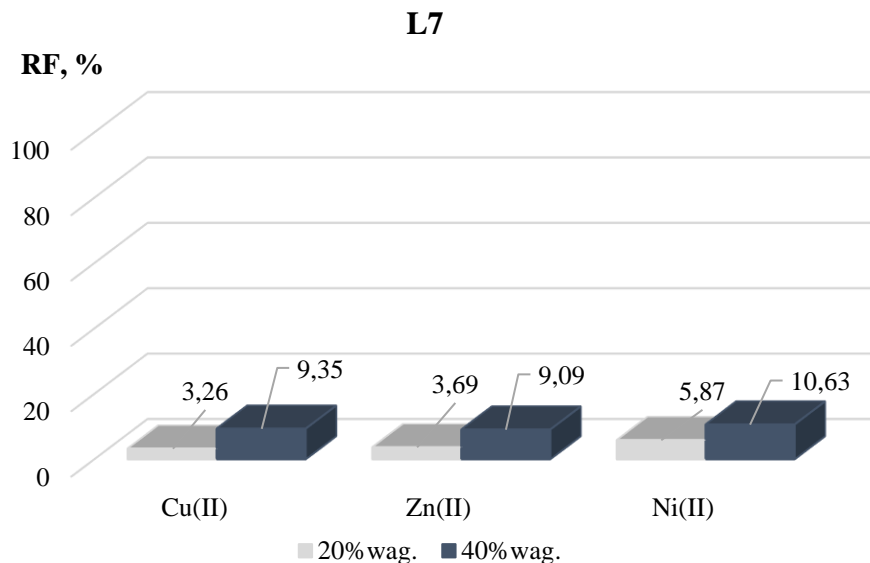
Rysunek 11. Wyniki przeprowadzonego procesu sorpcji (A) oraz desorpcji (B) jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) z modelowych roztworów jednoskładnikowych. Procesy AP przeprowadzono za pomocą polimerowych membran zawierających 20% wag. oraz 40% wag. nośnika **L7** [A7]. Odchylenie standardowe $\%R_{ads}$ i q_e wynosi $\pm 0,01$.

Tabela 21. Pojemność sorpcyjna polimerowych membran stosowanych do usunięcia jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) metodą AP z modelowych roztworów jednoskładnikowych. PMs zawierały odpowiednio 20% i 40% wag. nośnika **L7** [A7].

% wag.	20%			40%		
Jon metalu	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)
q_e	25,16	14,00	23,21	18,64	20,32	24,83

Odchylenie standardowe z q_e wynosi $\pm 0,01$.

Wobec tego, że wyniki wcześniejszych eksperymentów dot. sorpcji jonów miedzi(II), niklu(II) i cynku(II) na PMs zawierających salen, jako nośnik okazały się niewystarczająco efektywne, przeprowadzono proces transportu badanych jonów metali przez PIM. Stwierdzono jednak, że TP jonów metali przez PIM jest nieskuteczny, niezależnie od zawartości nośnika w membranie. Współczynnik odzysku (PIM o zawartości 20% wag. **L7**) przy stosunku metal:ligand wynoszącym 1:2,5 malał w następującej kolejności: Ni(II) 5,87% > Zn(II) 3,69% > Cu(II) 3,26%. Natomiast zwiększając zawartość nośnika w PIM do 40% wag. (M:L=1:5) odseparowano zaledwie 10,63% Ni(II), 9,35% Cu(II) i 9,09% Zn(II) (Rysunek 12). Niskie wyniki współczynników przepuszczalności membrany oraz początkowych strumieni badanych jonów metali niezależnie od zawartości nośnika w PIMs (PIMs zawierały odpowiednio 20 i 40 % wag. nośnika **L7**) świadczą, że otrzymanych PIMs nie należy stosować w celu transportu jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II). Najwyższe wartości P ($19,17 \cdot 10^6$ m/s) i J_0 ($38,33 \cdot 10^5$ $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}$) otrzymano dla jonów niklu(II) podczas transportu przez PIMs (RF=10,63% dla PIM o zawartości 40% wag. **L7**) (Tabela 22) [A7].



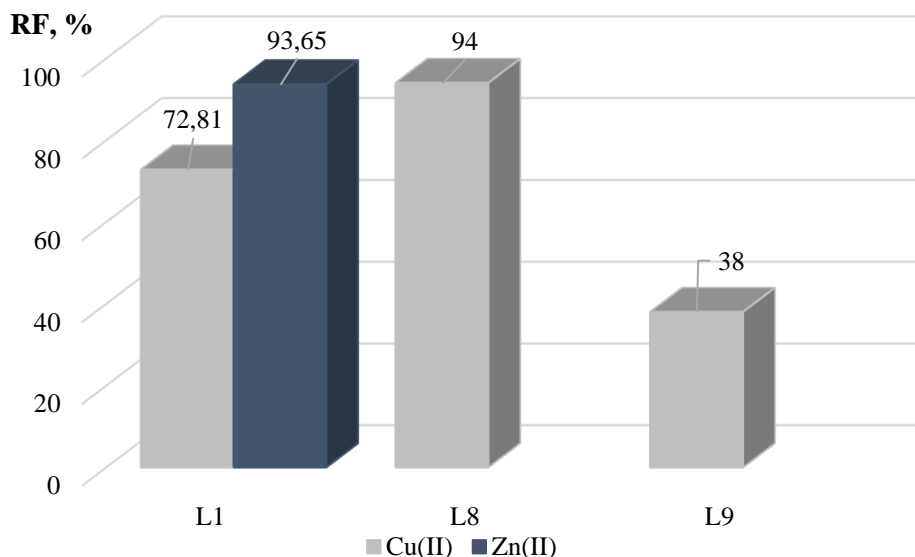
Rysunek 12. Wyniki usunięcia jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) metodą TP z modelowych roztworów jednoskładnikowych, przy zastosowaniu 20%wag. oraz 40%wag. nośnika **L7** w PIMs [**A7**]. Odchylenie standardowe RF wynosi $\pm 0,01$.

Tabela 22. Parametry kinetyczne po procesie TP prowadzonego w celu usunięcia jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) z wykorzystaniem PIMs o zawartości 20% i 40% wag. nośnika **L7** [**A7**].

% wag.	20%			40%		
	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)
P	$3,52 \cdot 10^6$	$4,00 \cdot 10^6$	$6,43 \cdot 10^6$	$14,33 \cdot 10^6$	$14,53 \cdot 10^6$	$19,17 \cdot 10^6$
J_0	$7,05 \cdot 10^5$	$7,99 \cdot 10^5$	$12,86 \cdot 10^5$	$28,65 \cdot 10^5$	$29,07 \cdot 10^5$	$38,33 \cdot 10^5$

Odchylenie standardowe P, J_0 wynosi $\pm 0,01$.

Proces transportu jonów metali przez PIMs przeprowadzono również w celu odzysku wybranych jonów miedzi(II) i cynku(II) z wodnych modelowych roztworów stosując, jako nośniki jonów związki: **L1**, **L8** i **L9** [**A1**, **A7**].



Rysunek 13. Wyniki usunięcia jonów Cu(II) i Zn(II) metodą TP z modelowych roztworów stosując PIMs o zawartości 20% wag. odpowiednio nośnika **L1**, **L8** i **L9** [A1, A7]. Odchylenie standardowe RF wynosi $\pm 0,01$.

Przeprowadzone eksperymenty TP jonów metali kolorowych przez PIM jednoznacznie potwierdzają, że 2,6-DAP, stosowana jako nośnik w membranie umożliwia skuteczny odzysk jonów cynku(II) i miedzi(II) z wodnych roztworów modelowych. Strumienie jonów Zn(II) w zależności czasu trwania procesu wynoszą od $3,27 \cdot 10^{-3}$ do $4,73 \cdot 10^{-6}$, podczas gdy w przypadku jonów miedzi(II) od $2,54 \cdot 10^{-4}$ do $3,11 \cdot 10^{-6}$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$. Pomimo mniejszej liczby związanych jonów cynku(II) na powierzchni polimerowej membrany RF po 24 godzinach trwania procesu wynosił 93,65%. Zaobserwowano, że strumienie początkowe badanych kationów malały w fazie zasilającej wraz z biegiem czasu, z czym bezpośrednio związane były współczynniki odzysku badanych jonów metali. Najniższą wartość współczynnika odzysku zaobserwowano po 30 minutach procesu (Cu(II) 15,24% i Zn(II) 8,53%), a najwyższą po 24 godzinach trwania procesu (Cu(II) 72,81% i Zn(II) 93,65%). Stwierdzono, że ilość odseparowanych jonów metali zależy od czasu transportu tych jonów przez PIM [A1]. Oprócz tego przeprowadzono eksperymenty TP jonów metali kolorowych przez PIM stosując odpowiednie aromatyczne β -diketony (związki **L8** i **L9**), jako nośniki jonów metali w membranach. Zasadniczym celem badań było znalezienie selektywnego nośnika jonów Cu(II). Wobec tego przeprowadzono szereg eksperymentów mających na celu odzysk jonów miedzi z równomolowej mieszaniny jonów: miedź(II)-kobalt(II)-nikiel(II). Stwierdzono, że najefektywniej odzyskano jony Cu(II), w przypadku membrany zawierającej związek **L8** (94%), jako nośnik, przy czym jony metali były transportowane przez PIM z większą szybkością z roztworów o niższych stężeniach. Natomiast stosując, jako nośnik związek **L9** odzyskano tylko 38% jonów Cu(II) (Rysunek 13). Selektywność transportowa PIMs dla obu nośników zmieniała się następująco: Cu(II) > Co(II) > Ni(II) (Tabela 23) [A8].

Tabela 23. Parametry kinetyczne po procesie TP prowadzonego w celu usunięcia jonów Cu(II) i Zn(II) z wodnych modelowych roztworów. PIMs zawierały odpowiednio 20% wag. nośnika **L1**, **L8** – **L9** [**A1**, **A8**].

Nośnik	L1		L8	L9
Jon metalu	Cu(II)	Zn(II)	Cu(II)	Cu(II)
P	0,0019	0,0001	630,0	389,6
J_0	$3,11 \cdot 10^{-5}$	$4,73 \cdot 10^{-6}$	1,998	1,239

Odchylenie standardow $J_0 \pm 0,001$ oraz $P \pm 0,0001$.

Procesy separacyjne stosowane do odzysku jonów Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II)

W celu usunięcia jonów metali szlachetnych (Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II)) z modelowych roztworów jedno- i wieloskładnikowych przeprowadzono procesy adsorpcji jonów metali na PMs. Jako nośniki jonów metali w PMs zastosowano związki: **L3**, **L5**, **L6** oraz **L7**.

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że 2-BP jest skutecznym i selektywnym nośnikiem stosowanym podczas separacji jonów srebra(I) z wodnych roztworów modelowych ($\%R_{ads} = 71,18\%$). Pomimo, iż w wyniku procesu sorpcji odseparowano o ok. 26% mniej jonów srebra(I) z wodnego roztworu w odniesieniu do ekstrakcji rozpuszczalnikowej ($\%E_M = 97,21\%$) stwierdzono, że ze względów ekologicznych (ograniczenie stosowania toksycznych rozpuszczalników, możliwość regeneracji PM itp.) korzystniejszą metodą usuwania jonów Ag(I) jest proces sorpcji. Maksymalna pojemność sorpcyjna wobec jonów srebra(I) badanego materiału po 24 h trwania procesu wyniosła 276,36 mg/g (Tabela 24) [**A5**].

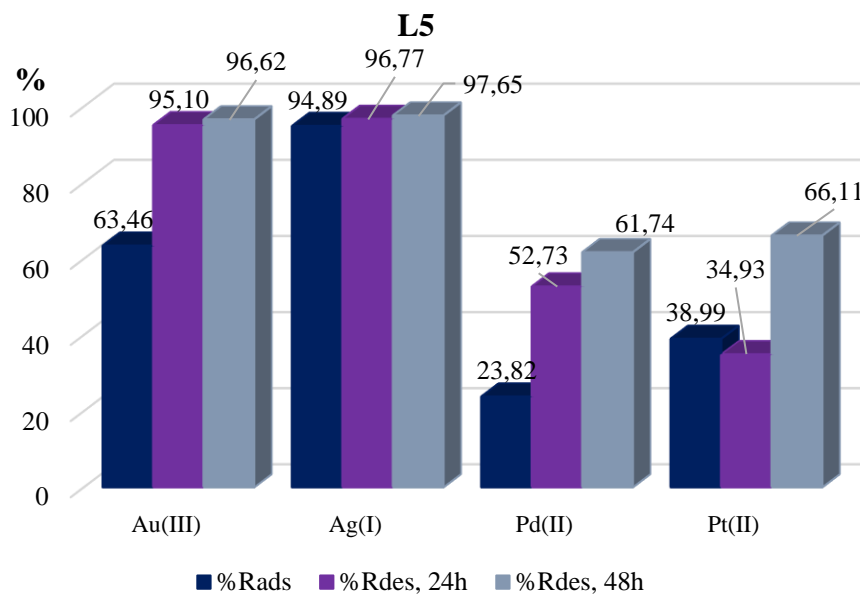
Tabela 24. Wyniki usunięcia jonów Ag(I) po przeprowadzonym procesie AP za pomocą polimerowej membrany zawierającej 20% wag. nośnika **L6** [**A5**].

t [h]	$\%R_{ads}$	q_e
4	67,03	260,2682
6	67,94	263,7932
12	69,55	270,0255
24	71,18	276,3602

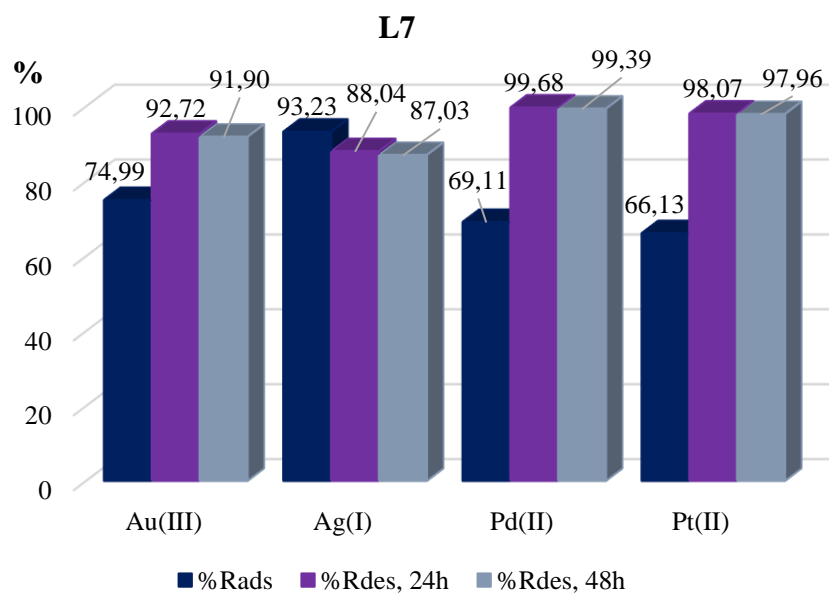
Odchylenie standardowe $\%R_{ads}$ wynosi $\pm 0,01$ oraz $q_e \pm 0,0001$.

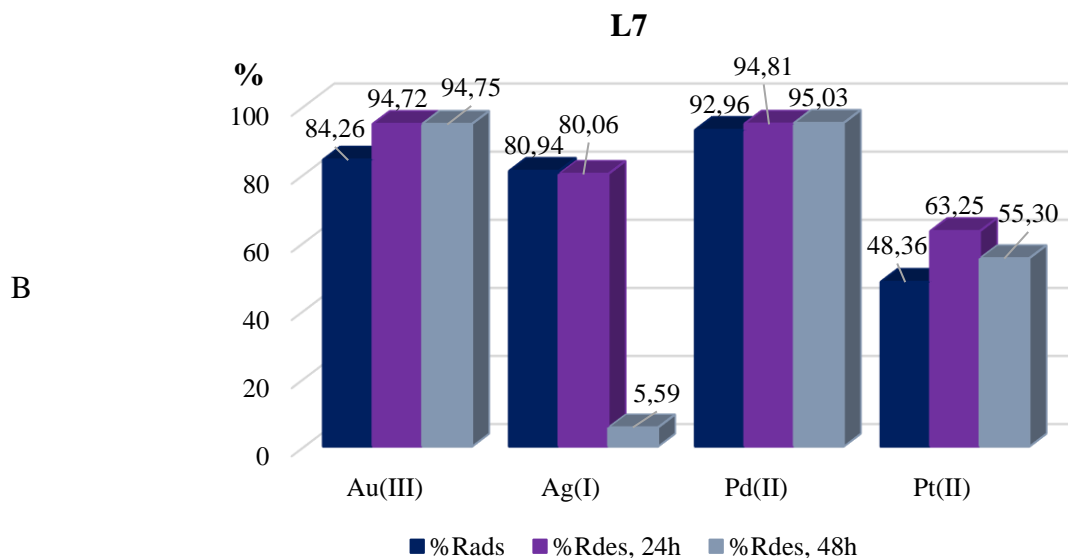
Natomiast stosując, jako nośnik w membranie związek **L5** można z powodzeniem odzyskać jony Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II) z jednoskładnikowych wodnych, modelowych roztworów tych metali. Wobec tego stwierdzono, że $\%R_{ads}$ w badanych próbach malał w kolejności: Ag(I) 94,89% > Au(III) 63,46% > Pt(II) 38,99% > Pd(II) 23,82%, a po przeprowadzonych procesach desorpcji metale zaadsorbowane na powierzchni membrany przeszły do roztworów odbiorczych już po 24 godzinach trwania procesu. Jednak najwyższy procent odzysku zaobserwowano po 48 h desorpcji dla jonów srebra (97,65%) i złota (96,62%), a najniższy dla jonów platyny (66,11%) i palladu (61,74%) (Rysunek 14A) [**A3**]. Zarówno, gdy nośnikiem w membranie był związek **L5** oraz **L7**, najefektywniej odzyskano jony srebra(I) z modelowych wodnych roztworów jednoskładnikowych. W analizowanych próbach $\%R_{ads}$ jonów metali szlachetnych malał w kolejności: Ag(I) 93,23% > Au(III) 74,99% > Pd(II) 69,11% > Pt(II) 66,13%. Natomiast w roztworach wieloskładnikowych, przy stosunku molowym metal:ligand wynoszącym 1:4 stwierdzono, że $\%R_{ads}$ wzrastał w następnej kolejności: Pt(II) 48,36% < Ag(I) 80,94% < Au(III) 84,26% < Pd(II) 92,96% (Rysunek 14B).

Załącznik nr 3 do
Instrukcji drukowania, gromadzenia, rejestrowania
i udostępniania rozpraw doktorskich przez rady naukowe
dyscyplin (dyscyplin artystycznych) prowadzących
postępowanie w sprawie nadania stopnia naukowego doktora



A





Rysunek 14. Wyniki usunięcia jonów Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II) z wodnych modelowych, jednoskładnikowych (A) roztworów za pomocą związków **L5** i **L7** oraz z modelowych, wieloskładnikowych roztworów (B) stosując związek **L7**, jako nośnik jonów w PMs [**A3**, **A6**]. Odchylenie standardowe %R_{ads}, %R_{des} wynosi ± 0,01.

Ponadto, stwierdzono, że w roztworach jednoskładnikowych pojemność sorpcyjna zmniejszała się w następującej kolejności: Au(III) > Pt(II) > Pd(II) > Ag(I), czyli zgodnie ze zmianą elektroujemności badanych jonów metali: Au(III) (2,54) > Pt(II) (2,28) > Pd(II) (2,20) > Ag(I) (1,93). Można przypuszczać, że większa elektroujemność jonu metalu powoduje większe powinowactwo tego metalu do wiązania z badanym ligandem. W roztworach wieloskładnikowych stwierdzono wzrost pojemności sorpcyjnej odpowiadający wzrostowi elektroujemności jonów metali, z wyjątkiem jonów Ag(I). Pojemność sorpcyjna w roztworach wieloskładnikowych rosła w następującej kolejności: Ag(I) > Pt(II) > Pd(II) > Au(III) (Tabela 25) [**A6**].

Tabela 25. Pojemność sorpcyjna PMs zawierających 20% wag. odpowiednio nośnika **L5**, **L6** i **L7** względem usuwania jonów Ag(I), Au(III), Pt(II) i Pd(II) [**A3**, **A5-A6**].

Roztwór jednoskładnikowy				
	Au(III)	Ag(I)	Pd(II)	Pt(II)
L5	0,93	0,10	0,64	1,75
L7	1,51	0,03	1,00	1,12
Roztwór wieloskładnikowy				
	Au(III)	Ag(I)	Pd(II)	Pt(II)
L7	0,21	12,5	0,23	8,03

Odchylenie standardowe q_e wynosi ± 0,01.

Procesy separacyjne stosowane do odzysku jonów metali obecnych w rzeczywistych roztworach zawierających jony metali ciężkich i metali szlachetnych

Ponadto metodę AP zastosowano w celu odzysku jonów metali (metali ciężkich, metali szlachetnych) z WEEE. Po procesie ługowania stężonym kwasem azotowym(V) i wodą królewską odzyskano jony metali za pomocą polimerowych membran zawierających związek **L10**, jako nośnik jonów. Stwierdzono, że w próbce po ługowaniu złomu komputerowego stężonym HNO_3 odzysk metali nieżelaznych (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Sn(II), Pb(II)) wynosił ok. 25 - 40%, natomiast po ługowaniu wodą królewską odzyskano ok. 30 - 40% jonów Co(II), Sn(II) i Pb(II). Najskuteczniej odzyskano jony Au(III) (98,87%) i jony Pd(II) (79,63%) w próbce po ługowaniu stężonym HNO_3 . Podczas gdy, ługując złom komputerowy wodą królewską odzyskano 79,63% jonów Ag(I) [A9]. Zdolność sorpcyjna badanych PMs względem odzyskiwanych jonów metali była wyższa w przypadku roztworów otrzymanych po ługowaniu stężonym kwasem azotowym(V) niż wodą królewską. Niskie wartości pojemności sorpcyjnych w odniesieniu do jonów metali szlachetnych spowodowane były prawdopodobnie niewielką ich ilością w badanym materiale (Tabela 25) [A9].

Tabela 25. Pojemność sorpcyjna badnych PMs zawierających związek **L10**, jako nośnik [A9].

Jon metalu	HNO_3		3HCl : HNO_3	
	% R_{ads}	q_e	% R_{ads}	q_e
Cu(II)	31,55	4,91	-	-
Zn(II)	32,00	1,68	-	-
Ni(II)	34,67	4,28	-	-
Co(II)	23,93	$4,33 \cdot 10^{-4}$	40,27	$3,87 \cdot 10^{-5}$
Sn(II)	37,64	$5,95 \cdot 10^{-2}$	32,23	$2,12 \cdot 10^{-2}$
Pb(II)	34,03	$5,72 \cdot 10^{-2}$	36,34	$3,65 \cdot 10^{-2}$
Au(III)	-	-	98,87	$2,05 \cdot 10^{-3}$
Ag(I)	79,63	$1,77 \cdot 10^{-4}$	-	-
Pd(II)	-	-	36,64	$3,05 \cdot 10^{-5}$

Odchylenie standardowe % $R_{\text{ads}} \pm 0,01$ oraz $q_e \pm 0,0001$.

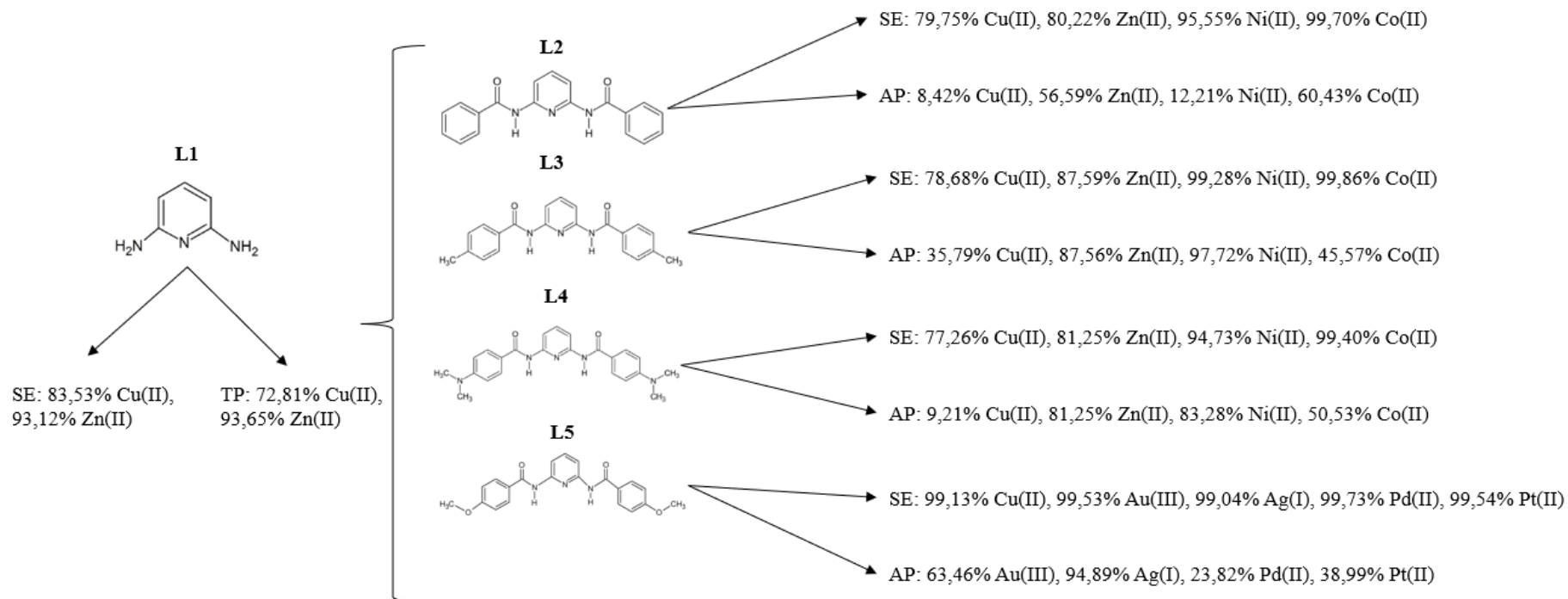
Oprócz tego, polimerowe membrany zawierające badany ligand **L10** regenerowano po każdym procesie sorpcji przez zanurzenie w 5 mol/dm^3 roztworze HNO_3 i wykorzystywano ponownie, stwierdzając że badane sorbenty mogą zostać użyte trzykrotnie i nadal skutecznie wiązać jony metali z badanymi roztworami [A9].

PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I DYSKUSJA

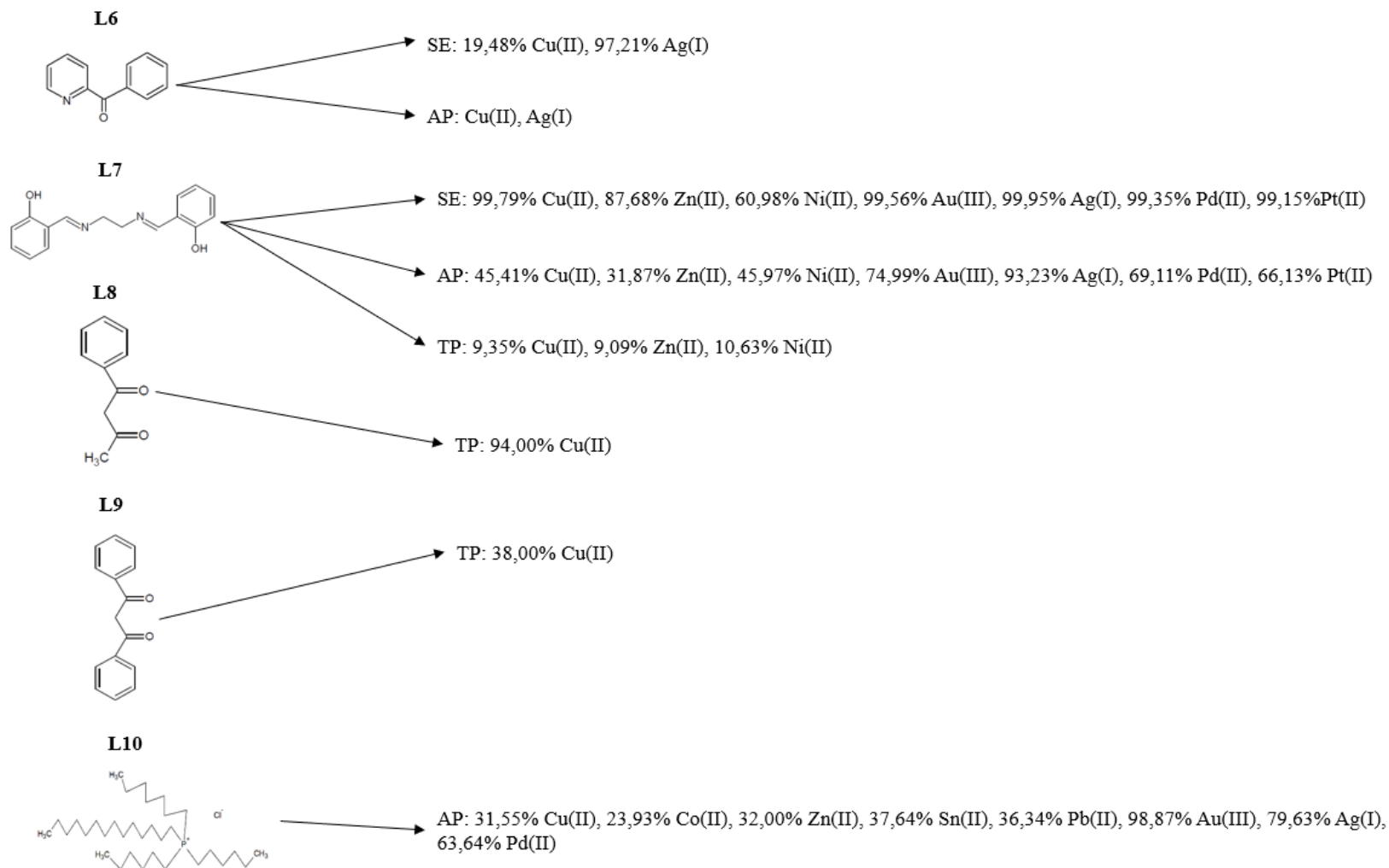
14. Podsumowanie wyników badań

Procesy separacyjne, takie jak ekstrakcja rozpuszczalnikowa oraz transport jonów metali przez PIMs, a także sorpcja jonów metali na PMs stosowane w celu usuwania wybranych jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów coraz częściej znajdują zastosowanie, np. w oczyszczaniu ścieków. Wynika to przede wszystkim z wysokiej skuteczności tych procesów. Metodami ekstrakcyjnymi można m.in. zateżać roztwory zawierające, np. metale ciężkie, dzięki czemu ogranicza się objętość często toksycznych ścieków. Prowadzone od wielu lat badania dowodzą, że zarówno metodami SE oraz AP i TP można z powodzeniem usunąć ponad 90% jonów metali z wodnych roztworów w zależności od zastosowanego nośnika. Ponadto, dobór odpowiedniego ekstrahenta/nośnika pozwala na selektywną separację jonów metali z wodnych roztworów. Trudnością w prowadzonych procesach separacyjnych jest dobór odpowiedniego związku chemicznego o potwierdzonych właściwościach kompleksujących oraz określenie optymalnych warunków prowadzenia procesu separacji. Do istotnych cech skutecznego ekstrahenta/nośnika jonów metali można bez wątplenia zaliczyć łatwość syntezy, brak rozpuszczalności w wodzie, dostępność, stosunkowo niski koszt wytworzenia, selektywność względem konkretnych jonów metali. Natomiast w odniesieniu do technologii (SE, SP) dąży się do usprawnienia procesu pod względem ekologicznym i ekonomicznym, na przykład kilkakrotnie wykorzystując polimerowe membrany po ich regeneracji. Głównym problemem badawczym niniejszej pracy, pt.: „Zastosowanie wybranych ligandów w procesach separacyjnych (ekstrakcji rozpuszczalnikowej, transporcie jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne, adsorpcji) do usuwania metali d-elektronowych z wodnych roztworów” było określenie najbardziej optymalnych warunków separacji wybranych jonów metali d-elektronowych (metale ciężkie, metale kolorowe, metale szlachetne) za pomocą badanych nośników (**L1** – **L10**) metodą SE lub/i procesów separacyjnych (AP i TP). Badane związki chemiczne **L1** – **L10** są nierozpuszczalne w wodzie oraz wykazują zdolności kompleksujące. Związki te można podzielić na nowe zsyntezowane oraz powszechnie dostępne ekstrahenty/nośniki jonów (Schemat 3).

Nowe zsyntezowane ekstrahenty/nośniki jonów metali



Komercyjne związki zastosowane, jako ekstrahenty/nośniki jonów metali



Rysunek 15. Ekstrahenty/nośniki jonów zastosowane w celu usunięcia jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów. Podano najwyższe wartości usunięcia jonów metali z jednoskładnikowych roztworów za pomocą **L1 – L7** oraz z roztworów wieloskładnikowych za pomocą związków **L8 – L10**.

Stwierdzono, że 2,6-DAP można z powodzeniem zastosować, jako skuteczny ekstrahent (SE) oraz nośnik jonów metali (TP) w celu usunięcia jonów Cu(II) i Zn(II) z wodnych roztworów modelowych. Procent ekstrakcji jonów Cu(II) i Zn(II) wyniósł odpowiednio 83,52% i 93,12%, a współczynnik odzysku za pomocą PIM o zawartości 20% wag. nośnika **L1** umożliwił odzysk 72,81% jonów Cu(II) i 93,65% jonów Zn(II) [A1]. W wyniku badań eksperymentalnych stwierdzono również, że zsyntezowane pochodne **L2 – L4** mogą pełnić zarówno rolę ekstrahenta (SE), jak i nośnika jonów metali (AP) podczas usuwania jonów Cu(II), Zn(II), Ni(II) i Co(II) z modelowych roztworów wodnych. Przy czym najniższy % E_M uzyskano podczas usuwania jonów Cu(II) za pomocą związku **L2** (stosunek ekstrahenta do jonu metalu wynosił 1:1 i 1:5), natomiast najwyższy % E_M uzyskano podczas ekstrakcji jonów Co(II) za pomocą związku **L4**. Następnie za pomocą badanych pochodnych (**L2 – L4**) przeprowadzono procesy sorpcji jonów metali na PM przy stosunku metal:ligand wynoszącym 1:5. Po przeprowadzonych eksperymentach stwierdzono, że najefektywniejszymi nośnikami były pochodne **L3** oraz **L4**, umożliwiające odseparowanie odpowiednio 97,72% i 83,21% jonów Ni(II). Wszystkie nowe pochodne **L2 - L4** wykazały niskie wartości % R_{ads} względem jonów Cu(II) zawartych w wodnych modelowych roztworach [A2]. Z kolei pochodną **L5** z powodzeniem zastosowano podczas usunięcia jonów metali szlachetnych (Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II)) za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej (mechaniczne wytrząsanie) oraz statycznego procesu sorpcji jonów metali szlachetnych [A3]. Ponadto związek ten umożliwił również usunięcie aż 99% jonów Cu(II) za pomocą SE, przy stosunku molowym metal:ekstrahent wynoszącym 1:1 [A4]. W przypadku usunięcia badanych jonów metali szlachetnych z zastosowaniem pochodnej **L5** stwierdzono wyższą wydajność procesów SE, na co najprawdopodobniej miało wpływ mechaniczne wytrząsanie prób, usunięto wówczas ponad 99% jonów Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II). Natomiast podczas AP z wykorzystaniem PM o zawartości 20% wag. związku **L5** najwyższe wartości odzysku uzyskano dla jonów Ag(I) (94,89%) i Au(III) (63,46%), natomiast znacznie niższe dla jonów Pt(II) (38,99%) i Pd(II) (23,82%). Ponadto wyniki przeprowadzonych procesów desorpcji wykazały wysoki procent odzysku, np. dla jonów Au(III) i Ag(I) powyżej 96% po 48 h procesu [A3]. Ponadto związki **L2 – L4**, a także **L5** były tematem uzyskanych patentów (PL 240363 i PL242122) W pracach eksperymentalnych zastosowano również 2-BP, jako ekstrahent (SE) oraz nośnik jonów metali (AP) w celu odseparowania jonów Ag(I) i Cu(II) z kwaśnych roztworów wodnych. Wyniki przeprowadzonych procesów jednoznacznie wskazują, że związek ten jest szczególnie dobrym ekstrahentem (SE) w przypadku jonów srebra(I) (% E_M ponad 97%), jak również skutecznym nośnikiem w AP (% R_{ads} ok. 72%), podczas gdy związek **L6** umożliwił usunięcie jonów Cu(II) w zależności od metody separacji od ok. 7% (AP) do ok. 19% (SE). Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdzają selektywność 2-BP względem usunięcia jonów Ag(I) [A5]. Ponadto stwierdzono, że salen może być zarówno skutecznym ekstrahentem (SE), jak i nośnikiem jonów metali (AP i TP) podczas odseparowania jonów Au(III), Ag(I), Pd(II) i Pt(II) oraz Cu(II), Zn(II) i Ni(II). Metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej z wykorzystaniem związku **L7** usunięto ponad 99% wszystkich jonów metali szlachetnych z modelowych roztworów jednoskładnikowych. Niewiele niższe wartości usunięcia jonów metali szlachetnych zaobserwowano również w przypadku roztworów wieloskładnikowych (najniższe wartości uzyskano dla Pd(II) tj. ok. 94%), przy czym stosunek metal:salen nie wpływał znacząco na ilość usuwanych jonów metali. Podczas 24 h procesu AP jonów metali szlachetnych na PM o zawartości wagowej 20% związku **L7** stwierdzono, że procent usunięcia jonów metali z modelowych roztworów jednoskładnikowych maleje w kolejności: Ag(I) (93,23%) > Au(III) (74,99%) > Pd(II) (69,11%) > Pt(II) (66,13%), a w przypadku roztworów wieloskładnikowych Pd(II) (92,96%) > Au(III) (84,26%) > Ag(I) (80,94%) > Pt(II) (48,36%) [A6]. Co więcej,

stwierdzono, że salen jest również skutecznym ekstrahentem stosowanym w celu usunięcia jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II) metodą SE z wodnych roztworów. Najlepsze wyniki usunięcia jonów Cu(II) (99,79%), Zn(II) (87,68%) i Ni(II) (60,98%) zaobserwowano przy stosunku molowym ligand:metal wynoszącym 1,5:1. Natomiast podczas sorpcji jonów metali na PM najlepsze wyniki uzyskano dla procesów przeprowadzonych przy użyciu membran o zawartości 40% wag. związku **L7** względem jonów Ni(II) (45,97%) > Cu(II) (45,41%) > Zn(II) (31,87%). Ponadto, stwierdzono, że salenu nie można zastosować, jako skutecznego nośnika podczas transportu jonów metali przez PIM z powodu stosunkowo niskich wartości współczynnika odzysku, przy czym najwyższy współczynnik odzysku zaobserwowano dla jonów Ni(II), który wyniósł 5,87% w przypadku membrany o zawartości 20% wag. nośnika i 10,63% dla membrany o zawartości 40% wag. nośnika [**A7**]. Następnie zbadano selektywność wybranych β -diketonów (BA i BDM) względem jonów Cu(II). Benzoiloaceton umożliwił skuteczną separację jonów Cu(II) z równomolowej mieszaniny jonów Cu(II)-Co(II)-Ni(II). Najwyższy współczynnik odzysku jonów Cu(II) uzyskano dla PIM zawierającej związek **L8**, jako nośnik (94%), przy czym jony metali były transportowane przez PIM z większą szybkością z roztworów o niższych stężeniach. Natomiast PIMs zawierające związek **L9**, jako nośnik umożliwiły separację tylko 38% jonów Cu(II). Selektywność transportowa PIMs dla obu nośników zmieniała się następująco: Cu(II) > Co(II) > Ni(II) [**A8**]. Z kolei PIMs zawierające Cyphos IL 101, jako nośnik zastosowano do odzysku różnych jonów metali ((Ni(II), Zn(II), Co(II), Cu(II), Sn(II), Pb(II), Ag(I), Pd(II) i Au(III)) z roztworów powstałych po ługowaniu odpadów komputerowych. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że związek ten pozwala na efektywne odzyskiwanie jonów metali szlachetnych. Procent usuwania jonów Au(III) wyniósł 98,87%, Ag(I) 79,3% i Pd(II) 63,64%, podczas gdy %R_{ads} metali ciężkich obserwowano w granicach 25 - 40%. Ponadto stwierdzono, że badane polimerowe membrany można z powodzeniem stosować nawet w trzech kolejno zachodzących po sobie procesach sorpcji i desorpcji, przy czym przed każdym procesem membrana była regenerowana w HNO₃ [**A9**].

Ponadto w artykułach **A10** i **A11** przedstawiono najnowsze dane literaturowe dotyczące procesów separacji jonów metali ciężkich (m.in. Co(II), Pb(II), Zn(II) [**A10**] oraz jonów metali szlachetnych (Au(III), Ag(I), Pd(II)) [**A11**] metodami ekstrakcji rozpuszczalnikowej i za pomocą procesów separacyjnych (transport za pomocą polimerowych membran inkluzyjnych). Polimerowe membrany inkluzyjne są nie tylko skuteczne do odseparowania jonów metali z wodnych roztworów i ścieków, ale również można je stosować w celu usunięcia innych zanieczyszczeń np. leków, pestycydów czy barwników, co zostało opisane w artykule **A12**. W rozdziale **R1** opisano najnowsze osiągnięcia spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) w analizie wybranych materiałów sorpcyjnych oraz procesów zachodzących podczas sorpcji m.in. jonów metali. Natomiast w rozdziale **R2** scharakteryzowano powszechnie stosowane materiały sorpcyjne do odzysku szeregu jonów metali ze ścieków. Na podstawie dostępnych informacji wskazano, które z sorbentów (naturalnych, syntetycznych i mineralnych) można zastosować do odzysku konkretnych jonów metali. Kolejno, w rozdziale **R3** przedstawiono najnowsze doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania wybranych nośników jonów metali (Cyphos IL 101, Cyphos IL 104, TOA oraz D₂EHPA) podczas transportu jonów metali (metale nieżelazne, lantanowce) przez PIMs. Podczas gdy, rozdział **R4** dotyczył możliwości zastosowania procesów membranowych do usuwania jonów metali ze ścieków wraz z przedstawieniem danych pozyskanych z Głównego Urzędu Statystycznego w sprawie odpadów przemysłowych powstałych w Polsce w ostatnich latach (głównie w 2016 roku). Natomiast w pracy **R5** scharakteryzowano budowę oraz procesy

zachodzące wewnątrz PIM, a także stosowane nośniki jonów metali. W pracy opisano aktualny stan wiedzy dotyczący zastosowania wybranych nośników do odzysku jonów metali d-elektronowych.

W wyniku przeprowadzanych badań stwierdzono, że procent odzysku/usunięcia jonów metali z wodnych roztworów metodą SE i SP zależy od wielu czynników, m.in. od rodzaju zastosowanego związku pełniącego rolę ekstrahenta/nośnika jonów, jego stężenia, stosunku molowego metal:ligand w analizowanych próbach, stężenia metalu w fazie zasilającej, pH roztworu, czy od właściwości separowanych jonów metali (np. elektroujemności oraz promienia jonowego). W większości przypadków stwierdzono wyższe wartości usunięcia jonów metali stosując metodę SE niż podczas TP jonów metali przez polimerową membranę inkluzyjną lub AP jonów metali na polimerowej membranie. Jednak, pomimo wysokiej skuteczności SE poszukuje się nowych, bardziej ekologicznych metod usunięcia jonów metali z wodnych roztworów. Wobec tego na szczególną uwagę zasługują procesy separacyjne (AP i TP), których zasadniczą przewagą jest niski koszt wytworzenia polimerowych membran, ograniczenie stosowania toksycznych rozpuszczalników organicznych, czy możliwość powtórnego wykorzystania membrany po regeneracji. Niższe wartości odzysku jonów metali z użyciem polimerowych membran prawdopodobnie są spowodowane ograniczonym kontaktem liganda (ligand zalany w polimerowej matrycy) z separowanymi jonami metali.

Wykazano że badane związki chemiczne (**L1** – **L10**) można z powodzeniem zastosować, jako efektywne ekstrahenty (SE) oraz nośniki jonów (SP) w celu usunięcia szeregu jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów. Współczynniki odseparowania jonów metali zależą zarówno od budowy ekstrahenta/nośnika, jak również od rodzaju separowanego jonu metalu. Otrzymane wyniki badań dostarczają niezbędnych informacji dotyczących zastosowania badanych związków w procesach separacyjnych. Przeprowadzone badania na roztworach modelowych mogą przyczynić do wykorzystania niniejszych związków w warunkach rzeczywistych.

15. Dorobek naukowy nie wchodzący w skład niniejszej rozprawy doktorskiej

Publikacje naukowe:

1. Witt K., Studziński W., **Bożejewicz D.**, Possibility of new active substrates (ASs) to be used prevent the migration of heavy metals to the soil water environments, *Molecules*, 2023, 28(1), 94, doi:10.3390/molecules28010094; **140 pkt. MEiN, IF=4,927.**

Rozdziały w monografiach naukowych:

1. **Bożejewicz D.**, Witt K., Kaczorowska M.A., Analiza budowy flawonoidów oraz ich kompleksów z jonami metali przejściowych za pomocą metod spektrometrii mas, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka niejedno ma imię”, Wydawnictwa Uczelniane UTP, pod red. Dorota Ślachciak, Patrycja Fereni-Morzyńska, 2019, 15-23, ISBN: 978-83-66530-06-5. **20 pkt MEiN.**
2. **Bożejewicz D.**, Witt K., Kaczorowska M.A., Zastosowanie metod wysokorozdzielczej spektrometrii mas oraz tandemowej spektrometrii mas do badania budowy polimerów syntetycznych. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka niejedno ma imię”, Wydawnictwa Uczelniane UTP, pod red. A. Filipiak, S. Sendel, P. Fereni-Morzyńska, 2018, 15-21, ISBN: 978-83-65603-67-8. **20 pkt MEiN.**
3. Radzymińska-Lenarcik E., Witt K., **Bożejewicz D.**, Zastosowanie polimerowych membran inkluzyjnych zawierających β -diketony do separacji metali nieżelaznych, *Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, Praca zbiorowa pod red. prof. dr hab. Z. Hubickiego, 2017, 441-446, ISBN: 978-83-945225-3-7. **20 pkt MEiN.**
4. Witt K., Radzymińska-Lenarcik E., **Bożejewicz D.**, Charakterystyka polimerowych membran inkluzyjnych zawierających pochodne β -diketonów, *UCMS, Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, Praca zbiorowa pod red. prof. dr hab. Z. Hubickiego, 2017, 447-452, ISBN: 978-83-945225-3-7. **20 pkt MEiN.**

Zgłoszenie patentowe:

1. Witt K., **Bożejewicz D.**, Studziński W., Lelewer K., Beka K., Aktywne podłoże zapobiegające migracji metali ciężkich, zwłaszcza do środowiska gruntowo-wodnego, sposób jego otrzymywania oraz jego zastosowanie. Polskie zgłoszenie patentowe nr P.442582 (2022).

Czynny udział w konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych:

Przedstawione referaty:

1. **Bożejewicz D.**, Witt K., Kaczorowska M. A., Przegląd nośników stosowanych w polimerowych membranach inkluzyjnych do odzysku jonów metali nieżelaznych, VII

Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka niejedno ma imię”, Wydawnictwa Uczelniane UTP, 2019, ISBN: 978-83-65603-84-5.

2. **Bożejwicz D.**, Use of polymer inclusion membranes for metals recovery, National Scientific Conferences Novel Trends of Polish Science, Zakopane 2018, ISBN: 978-83-950109-8-9.
3. **Bożejwicz D.**, Witt K., Kaczorowska M. A., Zastosowanie metod wysokorozdzielczej spektrometrii mas oraz tandemowej spektrometrii mas do badania budowy polimerów syntetycznych. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka niejedno ma imię”, Wydawnictwa Uczelniane UTP, 2018, ISBN: 978-83-65603-47-0.

Autorstwo oraz współautorstwo posterów naukowych:

1. **Bożejwicz D.**, Witt K., Belka K., Zastosowanie cieczy jonowych do usunięcia jonów metali ciężkich z wodnych roztworów, IV Ogólnopolska Przyrodnicza Konferencja Naukowa „Mater naturae” – osiągnięcia, wyzwania i problemy nauk przyrodniczych, Lublin 9.12.2022, Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, 2022, p-ISBN: 978-83-67194-94-5.
2. Studziński W., **Bożejwicz D.**, Lelewer K., Wpływ metali ciężkich na środowisko i człowieka, IV Ogólnopolska Przyrodnicza Konferencja Naukowa „Mater naturae” – osiągnięcia, wyzwania i problemy nauk przyrodniczych, Lublin 9.12.2022, Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, 2022, p-ISBN: 978-83-67194-94-5.
3. Witt K., **Bożejwicz D.**, Studziński W., Ochrona środowiska naturalnego przed skażeniem szkodliwymi metalami, IV Ogólnopolska Przyrodnicza Konferencja Naukowa „Mater naturae” – osiągnięcia, wyzwania i problemy nauk przyrodniczych, Lublin 9.12.2022, Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, 2022, p-ISBN: 978-83-67194-94-5.
4. **Bożejwicz D.**, Review of commonly used sorption materials for the recovery of metal ions contained in wastewater, Water supply and wastewater disposal: designing, construction, operation and monitoring, Lviv, 131.
5. **Bożejwicz D.**, Witt K., Kaczorowska M. A., The comparison of separation of copper(II) ions (solvent extraction and polymer inclusion membrane) from the aqueous solutions using a 2,6-diaminopyridine, 13th Scientific Conference „Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection” MEMPEP 2021, Gliwice, ISBN: 978-83-7880-774-2, 62-63.
6. Witt K., **Bożejwicz D.**, Kaczorowska M.A., The influence of chemical structure of carrier molecules on metal ions transport across polymer inclusion membranes, 13th Scientific Conference „Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection” MEMPEP 2021, Gliwice, ISBN: 978-83-7880-774-2, 136-137.
7. Kaczorowska M. A., **Bożejwicz D.**, Application of Electrospray Ionization Collision Dissociation Method (ESI CID) for structural elucidation of metal ions complexes with imidazoles and b-diketones derivatives used as carriers in polymer inclusion membranes, Proceedings of the 12th Scientific Conference „Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection, Zakopane 2018, ISBN: 978-83-7880-544-1.
8. **Bożejwicz D.**, Ośmiałowski B., Kaczorowska M. A., Witt K., The use of 2,6-bis((benzoyl-R)amino)pyridine (R=H, 4-Me, 4-NMe₂) derivatives as effective

- compounds for the removal of Cu(II), Ni(II), Co(II) and Zn(II) ions from aqueous solution by membranę extraction processes and classical solvent extraction, 13th Scientific Conference „Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection” MEMPEP 2021, Gliwice, ISBN:978-83-7880-774-2, 138-139.
9. **Bożejwicz D.**, Kaczorowska M. A., Witt K., Recent advances in the recovery of precious metals (Au, Ag, Pd) from acidic and WEEE solutions by solvent extraction and polymer inclusion membrane processes – a mini review, 13th Scientific Conference „Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection” MEMPEP 2021, Gliwice, ISBN: 978-83-7880-774-2, 140-141.
 10. Kaczorowska M. A., **Bożejwicz D.**, Witt K., Analiza budowy flawonoidów oraz ich kompleksów z jonami metali przejściowych za pomocą metod spektrometrii mas, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka niejedno ma imię”, Wydawnictwa Uczelniane UTP, 2019, ISBN: 978-83-65603-84-5.
 11. **Bożejwicz D.**, Witt K., Kaczorowska M. A., Charakterystyka wybranych ligandów organicznych stosowanych, jako przenośniki jonów metali w polimerowych membranach inkluzyjnych. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Nauka niejedno ma imię”, Wydawnictwa Uczelniane UTP, 2018, ISBN: 978-83-65603-47-0.
 12. Radzymińska-Lenarcik E., Witt K., **Bożejwicz D.**, Zastosowanie polimerowych membran inkluzyjnych zawierających β -diketony do separacji metali nieżelaznych, Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, 2017, ISBN: 978-83-945225-3-7, 441-446.
 13. Witt K, Radzymińska-Lenarcik E., **Bożejwicz D.**, Charakterystyka polimerowych membran inkluzyjnych zawierających pochodne β -diketonów, UCMS, Nauka i Przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości, 2017, ISBN: 978-83-945225-3-7, 447-452.
 14. Radzymińska-Lenarcik E., **Bożejwicz D.**, Wykorzystanie ługowania alkalicznego do odzysku wybranych metali ciężkich z odpadów przemysłowych, III Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, 2016, ISBN: 978-83-6544-10-7.

16. Literatura

- [1] Abdollahi P., Karmi-Sabet J., Moosavian M.A., Amini Y., 2020. Microfluidic solvent extraction of calcium: Modeling and optimization of the process variables. *Sep. Purif. Technol.* 231, 115875, doi:10.1016/j.seppur.2019.115875.
- [2] Abu-Saied M.A., Wycisk R., Abbassy M.M., El-Naim G.A., El-Demerdash F., Youssef M.E., Bassuony H., Pintauro P.N., 2017. Sulfated chitosan/PVA absorbent membrane for removal of copper and nickel ions from aqueous solution-Fabrication and sorption studies. *Carbohydr. Polym.* 165, 149-158, doi:10.1016/j.carbpol.2016.12.039.
- [3] Alexandre Ch., 2020. Simulation of solvent extraction flowsheets by a global model combining physicochemical and engineering approaches-application to cobalt(II) extraction by D2EHPA. *Solvent Extr. Ion Exch.* 38(1), 3-13, doi:10.1080/07366299.2019.1691135.
- [4] Alghanmi R.M., Habeeb M.M., 2013. Spectral and solvation effect studies on charge transfer complex of 2,6-diaminopyridine with chloranilic acid. *J. Mol. Liq.* 181, 20–28, doi:10.1016/j.molliq.2013.02.007.
- [5] Alguacil F.J., 2017. Non-dispersive extraction of gold(III) with ionic liquid Cyphos IL101. *Sep. Purif. Technol.* 179, 72-76, doi:10.1016/j.seppur.2017.01.065.
- [6] Asadi T., Azizi A., Lee J-c., Jahani M., 2017. Solvent extraction of zinc sulphate leaching solution of a sulfide-oxide sample using D2EHPA and Cyanex 272. *J. Dispers. Sci. Technol.* 39(9), 1328-1334, doi:10.1080/01932691.2017.1402338.
- [7] Azizitorghabeh A., Rashchi F., Babakhani A., 2016. Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP. *Sep. Purif. Technol.* 171, 197-205, doi:10.1016/j.seppur.2016.07.037.
- [8] Azizitorghabeh A., Rashchi F., Babakhani A., Noori M., 2017. Synergistic extraction and separation of Fe(III) and Zn(II) using TBP and D2EHPA, *Sep. Sci. Technol.* 52(3), 476-486, doi:10.1080/01496395.2016.1250778.
- [9] Azimi A, Azari A., Rezakazemi M., Ansarpour M., 2017. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: A review. *ChemBioEng Reviews* 4(1), 37–59, doi:10.1002/cben.201600010.
- [10] Baby J., Raj J.S., Biby E.T., Sankarganesh P., Jeevitha M.V., Ajisha S.U., Rajan S., 2010. Toxic effect of heavy metals on aquatic environment, *Int. J. Biol. Chem.* 4(4), 939-952, doi:10.4314/ijbcs.v4i4.62976.
- [11] Baczyńska M., Regel-Rosocka M., Coll M.T., Fortuny A., Sastre A.M., Wiśniewski M., 2016. Transport of Zn(II), Fe(II), Fe(III) across polymer inclusion membranes (pim) and Flat sheet supported liquid membranes (slm) containing phosphonium ionic liquids as metal ion carriers. *Sep. Sci. Technol.* 51(15-16), 2639-2648, doi:10.1080/01496395.2016.1174265.
- [12] Baczyńska M., Regel-Rosocka M., Nowicki M., Wiśniewski M., 2015. Effect of the structure of polymer inclusion membranes on Zn(II) transport from chloride aqueous solutions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 42319, doi:10.1002/APP.42319.
- [13] Baczyńska M., Rzelewska M., Regel-Rosocka M., Wiśniewski M., 2016. Transport of iron ions from chloride solutions using cellulose triacetate matrix inclusion

- membranes with an ionic liquid carrier. *Chem. Pap.*, 70(2), 172–179, doi: 10.1515/chempap-2015-0198.
- [14] Bahrami S., Dolatyari L., Shayani-Jam H., Yaftian M. R., 2022. Membrane extraction of V(V) by an oleic acid plasticized poly(vinyl chloride)/Aliquat® 336 polymer inclusion membranę. *J. Apply. Polym. Sci.* 139, e52434, doi:10.1002/app.52434.
- [15] Bahrami S., Yaftian M.R., Najvak P., Dolatyari L., Shayani-Jam H., Kolev S.D., 2020. PVD-HFP based polymer inclusion membranes containing Cyphos IL 101 and Aliquat 336 for the removal Cr(VI) from sulfate solutions. *Sep. Purif. Technol.* 250, 117251, doi:10.1016/j.seppur.2020.117251.
- [16] Bandura L., Wozzuk A., Kołodyńska D., Franus W., 2017. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: A review. *Minerals* 7(3), 37, doi:10.3390/min7030037.
- [17] Barri T., Jönsson J-Å., 2008. Advances and developments in membrane extraction for gas chromatography: Techniques and applications, *J. Chromatogr. A*, 1186(1-2), 16-38, doi:10.1016/j.chroma.2008.02.002.
- [18] Bautista-Flores A.N., Rodriguez de San Miguel E., de Gyves J., Jonssoon J.A., 2010. Optimization, evaluation, and characterization of a hollow fiber supported liquid membranę for sampling and speciation of lead(II) from aqueous solution. *J. Membr. Sci.* 363(1-2), 180-187, doi:10.1016/j.memsci.2010.07.028.
- [19] Biswas R.K., Karmakar A.K., 2013. Liquid-liquid extraction of V(IV) from sulphate medium by Cyanex 301 dissolved in kerosene. *IJNM* 2(1), 2-29, doi:10.4236/ijnm.2013.21003.
- [20] Bonggotgetsakul Y.Y.N., Cattrall R.W., Kolev S.D., 2015. Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions with a PVC-based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos IL 104, *Membranes* 5, 903–914, doi:10.3390/membranes5040903.
- [21] Bonggotgetsakul Y.Y.N., Cattrall R.W., Kolev S.D., 2016. Recovery of gold from aqua regia digested electronic scrap using a poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVDF-HFP) based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos IL 104, *J. Membr. Sci.*, 514, 274–281, doi:10.1016/j.memsci.2016.05.002.
- [22] Bulgariu L., Bulgariu D., 2013. Selective extraction of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous media by a green chemistry procedure using aqueous two-phase systems. *Sep. Purif. Technol.* 118, 209-216, doi:10.1016/j.seppur.2013.07.007.
- [23] Cai C., Yan F., Zhao Z., Liao Q., Bai R., Guo W., Chen P., Zhang Y., Zhang H., 2019. Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system. *J. Membr. Sci.* 579, 1-10, doi:10.1016/j.memsci.2019.02.046.
- [24] Campos K., Vincent T., Bunio P., Trochimczuk A., Guibal E., 2008. Gold recovery from HCl solutions using Cyphos IL-101 (a quaternary phosphonium ionic liquid) immobilized in biopolymer capsules, solvent. *Extr. Ion Exch.* 26(5), 570-601, doi:10.1080/07366290802301572.

- [25] Casadella A., Schaetzle O., Nijmeijer K., Loos K., 2016. Polymer inclusion membranes (PIM) for the recovery of potassium in the presence of competitive cations. *Polymers* 8(3), 76, doi:10.3390/polym8030076.
- [26] Chakraborty R., Asthana A., Singh A.K., Jain B. Susan A.B.H., 2022. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *J. Environ. Anal. Chem.* 102(2), 342-379, doi:10.1080/03067319.2020.1722811.
- [27] Chaouqi Y., Ouchn R., Touarssi I., Mourtah I., Bouchti M.El., Lebrun L., Cherkaoui O., Hlaibi M., 2019. Polymer inclusion membranes for selective extraction and recovery of hexavalent chromium ions from mixtures containing industrial blue P3R dye. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58(40), 18798–18809, doi:10.1021/acs.iecr.9b03026.
- [28] Chen X.-H., Zeng Z.-X., Xue W.-L., Pu T., 2007. Solubility of 2,6-diaminopyridine in toluene, o-xylene, ethylbenzene, methanol, ethanol, 2-propanol and sodium hydroxide solutions. *J. Chem. Eng. Data* 52(5), 1991–1915, doi:10.1021/je700221w.
- [29] Cho S.-Y., Kim T.-Y., Sun P.-P., 2019. Recovery of silver from leachate of silicon solar cells by solvent extraction with TOPO. *Sep. Purif. Technol.* 215, 516-520, doi:10.1016/j.seppur.2019.01.059.
- [30] Cholico-Gonzalez D., Avila-Rodriguez M., Cote G., Changes A., 2013. Chemical properties of trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride and bis(2,4,4-trimethylprntyl)phosphinic acid mixtures: Interaction study by FT-IR and NMR spectroscopy, *J. Mol. Liq.* 187, 165-170, doi:10.1016/j.molliq.2013.06.013.
- [31] Chu Y., Khan M.A., Wang F., Xia M., Lei W., Zhu S., 2019. Kinetics and equilibrium isotherms of adsorption of Pb(II) and Cu(II) onto raw and arginine-modified montmorillonite. *Adv. Powder Technol.* 30(5), 1067-1078, doi:10.1016/j.appt.2019.03.002.
- [32] Cieszyńska A., Wiśniewski M., 2010. Extraction of palladium(II) from chloride solution with Cyphos IL 101/toluene mixtures as novel extractant. *Sep. Purif. Technol.* 73, 202–207, doi:10.1016/j.seppur.2010.04.001.
- [33] Cristiani C., Iannicelli-Zubiani M., Bellotto M., Dotelli G., Stampino P.G., Latorrata S., Ramis G., Finocchio E., 2021. Capture mechanism of La and Cu ions in mixed solution by clay and organoclay. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60, 6803-6813, doi:10.1021/acs.iecr.0c05333.
- [34] Cui L., Zhao Z., Guo Y., Cheng F., 2018. Stripping of iron(III) from iron(III)-loaded Aliquat 336 generated during aluminium recovery from coal waste leach liquor using sodium sulfite. *Sep. Purif. Technol.* 199, 304-310, doi:10.1016/j.seppur.2018.01.048.
- [35] Cygański A., 2005. *Chemiczne metody analizy ilościowej*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Sp. z o.o., Warszawa.
- [36] Deferm C., Malaquias J.C., Onghena B., Banerjee D., Luyten J., Oosterhof H., Franset J., Binnemans K., 2019. Electrodeposition of indium from the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride. *Green Chem.* 21, 1517-1530, doi:10.1039/C8GC03389G.

- [37] Deferm C., Van de Voorde M., Luyten J., Oosterhof H., Fransaer J., Binnemans K., 2016. Purification of indium by solvent extraction with undiluted ionic liquids. *Green Chem.* 18, 4116-4127, doi:10.1039/C6GC00586A.
- [38] Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment, WEEE. *Official Journal of the European Union L*, 197, 38–71.
- [39] Doidge E.D., Kinsman L.M.M., Ji Y., Carson I., Duffy A.J., Kordas I.A., Shao E., Tasker P.A., Ngwenya B.T., Morrison C.A., Love J.B., 2019. Evaluation of simple amides in the selective recovery of gold from secondary sources by solvent extraction. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7(17), 15019–15029, doi:10.1021/acssuschemeng.9b03436.
- [40] Dutta D., Kumari A., Panda R., Jha S., Gupta D., Goel S., Jha M.K., 2018. Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries, *Sep. Purif. Technol.* 200, 327-334, doi:10.1016/j.seppur.2018.02.022.
- [41] Ehrlich H.V., Buslaeva T.M., Maryutina T.A., 2017. Trends in sorption recovery of platinum metals: A critical survey. *J. Inorg. Chem.* 62, 1797–1818, doi:10.1134/S0036023617140030.
- [42] Eljaddi T., Hor M., Benjjar A., Mouadili H., Mountassir Y., Miloudi H., 2015. New supported liquid membrane for studying facilitated transport of U(VI) ions using tributyl phosphate (TBP) and tri-n-octylamine (TOA) as carriers from acid medium. *BAOJ Chem.*, 1, 1–9, doi:10.24947/baojc/1/1/103.
- [43] El-Tabl A.S., El-Saied F.A., Plass W., Al-Hakimi A.N., 2008. Synthesis, spectroscopic characterization and biological activity of the metal complexes of the Schiff base derived from phenylaminoacetohydrazide and dibenzoylmethane, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 71(1), 90-99, doi:10.1016/j.saa.2007.11.011.
- [44] Erxleben A., 2018. Transition metal salen complexes in bioinorganic and medicinal chemistry, *Inorganica Chim. Acta* 472, 40-57, doi:10.1016/j.ica.2017.06.060.
- [45] Far H.S., Hasanzadeh M., Najafi M., Nezhad T.R.M., Rabbani M., 2021. Efficient removal of Pb(II) and Co(II) ions from aqueous solution with a chromium-based metal-organic framework/activated carbon composites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60(11), 4332-4341, doi:10.1021/acs.iecr.0c06199.
- [46] Fajar A.T.N., Hanada T., Firmansyah M.L., Kubota F., Goto M., 2020. Selective separation of Platinum group metals via sequential transport through polymer inclusion membranes containing an ionic liquid carrier. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 11283–11291, doi:10.1021/acssuschemeng.0c03205.
- [47] Fajar A.T.N., Kubota F., Firmansyah M.L., Goto M., 2019. Separation of palladium(II) and rhodium(III) using a polymer inclusion membrane containing a phosphonium-based ionic liquid carrier. *Ind. Eng. Chem. Res.* 58(49), 22334–22342, doi:10.1021/acs.iecr.9b05183.
- [48] Farahani N., Khalaj M., 2021. Synthesis, crystal structures and theoretical studies of zinc(II) coordination compounds with 4-(trifluoromethylphenyl) imino-methyl]pyridine bidentate Schiff base ligand. *J. Mol. Struct.* 1228, 129747. doi:10.1016/j.molstruc.2020.129747.

- [49] Fleitlikh I.Y., Grigorieva N.A., Logutenko O.A., Extraction Behavior of Germanium in Kelex 100 and LIX 63 Systems. *ChemistrySelect* 6(17), 4285-4291, doi:10.1002/slct.202100260.
- [50] Gawdzik J., 2012. Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków, *Inż. Ochr. Śr.* 15(1), 5-15.
- [51] Ghadiri, M., Hemmati, A., Nakhjiri, A.T., Shirazian S., 2020. Modelling tyramine extraction from wastewater using a non-dispersive solvent extraction process. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 39068–39076, doi:10.1007/s11356-020-09943-2.
- [52] Ghosh T., Chattapadhyay T., Das S., Mondal S., Suresh E., Zangrando E., Das D., 2011. Thiocyanate and dicyanamide anion controlled nuclearity in Mn, Co, Ni, Cu, and Zn metal complexes with hemilabile ligand 32-benzoylpyridine. *Cryst. Growth. Des.* 11(7), 3198-3205, doi:10.1021/cg2004485.
- [53] Gnanasoudari V.G., Natarajan K., 2005. Synthesis, characterization and catalytic studies of iron(III), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes containing triphenylphosphine and β -diketones. *Transiti. Met. Chem.* 30, 433-438, doi:doi.org/10.1007/s11243-005-1023-4.
- [54] Guell R., Antico E., Kolev S.D., Benavente J., Salvado V., Fontas C., 2011. Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic As species, *J. Membr. Sci.* 383, 88–95, doi:10.1016/j.memsci.2011.08.037.
- [55] Guibal E., Gavilan K.C., Bunio P., Vincent T., Trochimczuk A., 2008. Cyphos IL 101 (tetradecyl(trihexyl)phosphonium chloride) immobilized in biopolimer capsules for Hg(II) recovery from HCl solutions. *Sep. Sci. Technol.* 43(9-10), 2406-2433, doi:10.1080/01496390802118970.
- [56] Guo L., Lui Y., Zhang C., Chen J., 2011. Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport. *J. Membr. Sci.* 372, 314–321, doi:10.1016/j.memsci.2011.02.014.
- [57] Hapiot P., Lagrost C., 2008. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. *Chem. Rev.* 108(7), 2238-2264, doi:10.1021/cr0680686.
- [58] Hachemaoui A., Belhamel K., 2017. Simultaneous extraction and separation of cobalt and nickel from chloride solution through emulsion liquid membranę using Cyanex 301 as extractant. *Int. J. Miner. Process.* 161, 7-12, doi:10.1016/j.minpro.2017.02.002.
- [59] He H.Y., Guo X., Zhu S.L., 2006. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. *JAOCS* 83(5), 457-460, doi:10.1007/s11746-006-1226-7
- [60] Hidayah N.N., Abidin S.Z., 2017. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review. *Miner. Eng.* 112, 103-113, doi:10.1016/j.mineng.2017.07.014.
- [61] Hu J., Chen Q., Hu H., Qiu B., Xie A., Yin Zh., 2012. Extraction behavior of nickel(II) in ammoniacal sulfate solution with sterically hindered β -diketone. *Sep. Purif. Technol.* 95, 136-143, doi:10.1016/j.seppur.2012.05.007.
- [62] Ilhan, S., Temel, H., 2007. Synthesis and characterization of a new macrocyclic Schiff base derived from 2,6-diaminopyridine and 1,10-bis(2-formylphenyl)-1,4,7,10-

- tetraoxadecane and its Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(III) and La(III) complexes. *Transit. Met. Chem.*, 32, 1039–1046, doi:10.1007/s11243-007-0276-5.
- [63] İlhan S., Temel H., Sunkur M., Tegin I., 2008. Synthesis, structural characterization of new macrocyclic Schiff base derived from 1,6-bis(2-formylphenyl)hexane and 2,6-diaminopyridine and its metal complexes. *Indian J. Chem.* 47(4), 560–564.
- [64] Ipeaiyeda A.R., Tesi G.O., 2014. Sorption and desorption studies on toxic metals from brewery effluent using eggshell as adsorbent. *Adv. Nat. Sci.* 7, 15–24, doi:10.3968/5394.
- [65] Ishatiah F., Bhatti H.N., Khan A., Iqbal M., Kausar A., 2020. Polypyrrole, polyaniline and sodium alginate biocomposites and adsorption-desorption efficiency for imidacloprid insecticide. *Int. J. Biol.* 147, 217-232, doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.01.022.
- [66] Janiszewska M., Markiewicz A., Regel-Rosocka M., 2019. Hydrometallurgical separation of Co(II) from Ni(II) from model and real waste. *J. Clean. Prod.* 228, 746-754, doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.285.
- [67] Jayawardane B. M., Coor L. dI., R.W. Cattrall, Kolev S.D., 2013. The use of a polymer inclusion membrane in a paper-based sensor for the selective determination of Cu(II). *Anal. Chim. Acta* 803, 106–112, doi: 0.1016/j.aca.2013.07.029.
- [68] Joseph M., Sreekanth A., Suni V., Kurup M. R. P., 2006. Spectral characterization of iron(III) complexes of 2-benzoylpyridine N(4)-substituted thiosemicarbazones. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 64(3), 637-641. doi:10.1016/j.saa.2005.07.067.
- [69] Kasgöz H., 2006. New sorbent hydrogels for removal of acidic dyes and metal ions from aqueous solution, *Polym. Bull.* 56, 517-528, doi:10.1007/s00289-006-0515-5.
- [70] Kaya A., Onac C., Alpoguz H.K., Yilmaz A., Atar N., 2016. Removal of Cr(IV) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water. *Chem. Eng. J.* 283, 141-149, doi:10.1016/j.cej.2015.07.052.
- [71] Kealey D., Haines P. J., 2019. *Chemia analityczna. Krótkie wykłady.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- [72] Keshav A., Wasewar K.L., Chand S., 2008. Extraction of propionic acid with tri-n-octyl amine in different diluents. *Sep. Purif. Technol.* 63(1), 179-183, doi:10.1016/j.seppur.2008.04.012.
- [73] Kołodyńska D., Krukowska J., Thomas P., 2017. Comparison of sorption and desorption a studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chem. Eng. J.* 307, 353-363, doi:10.1016/j.cej.2016.08.088.
- [74] Kondo K., Tsuneyuki T., Hiramatsu K., Nakashio F., 1990. Kinetic studies of extraction and stripping of copper with dibenzoylmethane. *Sep. Sci. Technol.* 25(11-12), 1213-1224, doi:10.1080/01496399008051849.
- [75] Kończyk J., 2020. Selective solvent extraction of some heavy metal ions from aqueous solutions by octafunctionalized resorcin[4]arenes. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 56(2), 271-285, doi:10.37190/ppmp20001.

- [76] Kończyk J., 2014. Zastosowanie ciekłych membran do selektywnego usuwania jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych, *Pr. Nauk. Akad. Im Jana Długosza W Częstochowie Tech. Inform. Inż. Bezpieczeństwa*, 2, 113–128.
- [77] Kończyk J., Kozłowski C., Walkowiak W., 2010. Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336. *Desalination* 263(1-3), 211-216, doi:10.1016/j.desal.2010.06.061.
- [78] Kozłowski C., Kończyk K., 2014. Zastosowanie ciekłych membran zawierających kaliksareny do separacji jonów litowców i berylowców. Teoria i praktyka. Wykłady Monograficzne i Specjalistyczne, Zeszyt IV, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń.
- [79] Kozłowski C.A., Walkowiak W., 2005. Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers. *J. Membr. Sci.* 266(1-2), 143-150, doi:10.1016/j.memsci.2005.04.053.
- [80] Kufelnicki A., Świątek M., Woźniczka M., Kalinowska-Lis U., Jezierska J., Ochocki J., 2016. Complexing Properties of Pyridine-4-methylene Derivatives: Diethyl(pyridine-4-ylmethyl)phosphate, 4-Pyridylmethylphosphonic Acid and 4-Hydroxymethylpyridine with Cu(II) in Aqueous Solution. *J. Solut. Chem.* 45, 28–41, doi:10.1007/s10953-015-0424-z.
- [81] Kumar R., Pandey A.K., Sharma M.K., Panicker L.V., Sodaye S., Suresh G., Ramagiri S.V., Bellare J.R., Goswami A., 2011. Diffusional transport of ions in plasticized anion-exchange membranes. *J. Phys. Chem. B* 115(19), 5856-5867, doi:10.1021/jp1103615.
- [82] Kumar B.N., Sonu C.H., Lee M.S., 2013. Chemical model on the synergistic solvent extraction of manganese(II) from chloride solutions by mixture of Cyanex 272 and Cyanex 301. *J. Chem. Eng. Data* 58, 2881–2886, doi:10.1021/je4006954.
- [83] Kumbasar R. A., 2010. Extraction and concentration of cobalt from acidic leach solutions containing Co-Ni by emulsion liquid membrane using TOA as extractant. *J. Ind. Eng. Chem.* 16, 448–454, doi:10.1016/j.jiec.2010.01.045.
- [84] Kumbasar R.A., 2009. Extraction of chromium(VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant. *J. Hazard. Mater.* 167(1-3), 1141-1147, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.113.
- [85] Kumbasar R.A., Tutkun O., 2004. Separation and concentration of gallium from acidic leach solutions containing various metal ions by emulsion type of liquid membranes using TOPO as mobile carrier. *Hydrometallurgy* 75(1-4), 111–121, doi:10.1016/j.hydromet.2004.07.009.
- [86] Lago S., Francisco M., Arce A., Soto A., 2013. Enhanced oil recovery with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride: A phase equilibria study at 75°C. *Energy Fuels* 27, 5806-5810, doi:10.1021/ef401144z.
- [87] Lee L.Y., Morad N., Ismail N., Talebi A., Rafatullah M., 2020. Optimization for liquid-liquid extraction of Cd(II) over Cu(II) from aqueous solutions using ionic liquid Aliquat 336 with tributyl phosphate. *Int. J. Mol. Sci.* 21(18), 6860, doi:10.3390/ijms21186860.
- [88] Leoni L., Cort A.D., 2018. The supramolecular attitude of metal-salophen and metal-salen complexes. *Inorganics* 6(2), 42, doi:10.3390/inorganics6020042.

- [89] Li L-H., Feng X-L., Ciu X-H., Ma Y-X., Ding S-Y., Wang W., 2017. Salen-based covalent organic framework. *J. A. Chem. Soc.* 139(17), 6042-6045, doi:10.1021/jacs.7b01523.
- [90] Lin N.N., 1968. Separating hydrocarbons with liquid membranes, US3410794A, 12.
- [91] Lommelen R., Hoogerstraete T.V., Onghena B., Billard I., Binnemans K., 2019. Model of metal extraction from chloride media with basic extractant: a coordination chemistry approach. *Innorg. Chem.* 58(18), 12289-12301, doi:10.1021/acs.inorgchem.9b01782.
- [92] Lupi C., Pilone D., 2014. In(III) hydrometallurgical recovery from secondary materials by solvent extraction. *J. Environ. Chem. Eng.* 2(1), 100-104, doi:10.1016/j.jece.2013.12.004.
- [93] Mądrzak-Litwa I., Borowiak-Resterna A., 2016. Ekstrahenty przemysłu hydrometalurgicznego, *Tech. Issues*, 3, 79–85.
- [94] Macías M., Rodríguez de San Miguel E., 2021. Optimization of Ni(II) facilitated transport from aqueous solutions using a polymer inclusion membrane. *Water Air Soil Pollut* 232, 62, doi:10.1007/s11270-021-04998-4.
- [95] Mahandra H., Singh R., Gupta B., 2017. Liquid-liquid extraction studies on Zn(II) and Cd(II) using phosonium ionic liquid (Cyphos IL 104) and recovery of zinc from zinc plating mud, *Sep. Purif. Technol.* 177, 181–191, doi:10.1016/j.seppur.2016.12.035.
- [96] Mangalam N. A., Sivakumar S., Kurup M. R., P., Suresh E., 2010. Design and characterization of Cu(II) complexes from 2-benzoylpyridine benzhydrazone: Crystallographic evidence for coordination versatility. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol.* 75(2), 686-692, doi:10.1016/j.saa.2009.11.040
- [97] Manzak A., Yasemin Y., Tutkun O., 2015. Characterization of polymer inclusion membrane containing Aliquat 336 as a carrier. *Membr. Water Treat.* 6(2), 95–102, doi:10.12989/mwt.2015.6.2.095.
- [98] Meng X., Jiang X., Long Y., Chen J., Wang L., Zhang Y., 2021. Optical sensing membrane for determination of tarce cadmium(II), zinc(II) and copper(II) based on immobilization of 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol on polimer inclusion membrane. *Microchem. J.* 162, 105767, doi:10.1016/j.microc.2020.105767.
- [99] Meshkova S.B., 2000. The dependence of the luminescence intensity of lanthanide complexes with β -diketones on the ligand form. *J. Fluoresc.* 10(4), 333-337.
- [100] Minczewski J., Marczenko Z., 1965. *Chemia analityczna*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- [101] Mohapatra D., Hong-In K., Nam C.-W., Park K.-H., 2007. Liquid-liquid extraction of aluminium(III) from mixed sulphate solutions using sodium salts of Cyanex 272 and D2EHPA. *Sep. Purif. Technol.* 56(3), 311–318, doi:10.1016/j.seppur.2007.02.017.
- [102] Mondal I., Chattopadhyay S., 2019. Development of multi-metallic complexes using metal-salen complexes as building blocks. *J. Coord. Chem.* 72(19-21), 3183-3209, doi:10.1080/00958972.2019.1695048.

- [103] Nakamura S., Takei S., Akiba K., 2002. Synergic extraction of lanthanoids by mixture of LIX 54 (high molecular weight β -diketone) and bidentate neutral amines. *Anal. Sci.* 18(3), 319–323, doi:10.2116/analsci.18.319.
- [104] Nezhadali A., Sadeghi A., Roigar M., 2015. Competitive extraction of Cu(II), Zn(II), Ni(II), and Mn(II) cations using acetyl acetone and benzoyl acetone as carriers. *Arab. J. Chem.* 8(2), 164, doi:10.1016/j.arabjc.2011.02.002.
- [105] Norris Shreve R., Swaney M.W., Riechers E.H., 1943. Studies in azo dyes. I. Preparation and bacteriostatic properties of azo derivatives of 2,6-diaminopyridine. *J. Am. Chem. Soc.* 65(11), 2241–2243, doi: 10.1021/ja01251a066.
- [106] Nowik-Zajac A., Zawierucha I., Kozłowski C., 2019. Selective removal of silver(I) using polymer inclusion membranes containing calixpyrroles. *RSC Adv.* 9, 31122–31132, doi:10.1039/C9RA04347K.
- [107] Ociepa-Kubicka A., Ociepa E., 2012. Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi, *Inż. Ochr. Śr.* 15(2), 169–180.
- [108] Orio M., Jarjays O., Kanso H., Philouze Ch., Neese F., Thomas F., 2010. X-ray structures of copper(II) and nickel(II) radical salen complexes: The preferences of galactose oxidase for copper(II). *Angew. Chem.* 122, 5109–5112, doi:10.1002/anie.201001040.
- [109] Padhan E., Sarangi K., 2014. Separation of molybdenum and cobalt from spent catalyst using Cyanex 272 and Cyanex 301. *Int. J. Miner. Process.* 127, 52–61, doi:10.1016/j.minpro.2014.01.003.
- [110] Pal S., 2018. Pyridine: A Useful Ligand in Transition Metal Complexes, *Intech*, doi:10.5772/intechopen.76986.
- [111] Paryjczak T., 2008. Promowanie zrównoważonego rozwoju przez zieloną chemię, część 1, *Problemy Ekorozwoju* 3(1), 39–44.
- [112] Perez-Rebolledo A., Ayala J. D., de Lima G. M., Marchini N., Bombieri G., Zani C. L., Souza-Faundes E. M., Beraldo H., 2005. Structural studies and cytotoxic activity of N(4)-phenyl-2-benzoylpyridine thiosemicarbazone Sn(IV) complexes. *Eur. J. Med. Chem.* 40(5), 467–472, doi:10.1016/j.ejmech.2005.01.006.
- [113] Pielichowski J., Puszyński A., 2004. *Chemia polimerów*. Kraków: TEZA Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2004.
- [114] Pospiech B., 2015. Application of Phosphonium Ionic Liquids as ion carriers in polymer inclusion membranes (PIMs) for separation of cadmium(II) and copper(II) from aqueous solutions. *J Solution Chem* 44, 2431–2447, doi:10.1007/s10953-015-0413-2.
- [115] Pośpiech B., 2014. Selective recovery of cobalt(II) towards lithium(I) from chloride media by transport across polymer inclusion membrane with triisooctylamine. *Pol. J. Chem. Technol.* 16(1), 15–20, doi:10.2478/pjct-2014-0003.
- [116] Pospiech B., 2014. Synergistic solvent extraction and transport of Zn(II) and Cu(II) across polymer inclusion membranes with a mixture of TOPO and Aliquat 336. *Sep. Sci. Technol.* 49(11), 1706–1712, doi:10.1080/01496395.906456.
- [117] Pospiech B., Chagnes A., 2015. Highly Selective solvent extraction of Zn(II) and Cu(II) from acidic aqueous chloride solutions with mixture of Cyanex 272 and Aliquat 336. *Sep. Sci. Technol.* 50(9), 1302–1309, doi:10.1080/01496395.2014.967777.

- [118] Pośpiech B., Walkowiak W., Woźniak M.J., 2005. Application of TBP in selective removal of iron(III) in solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes processes. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 39(1), 89–98.
- [119] Radzymińska-Lenarcik E., Pyszka I., Kościuszko A., 2021. Separation and recovery of gold(III), palladium(II) and platinum(IV) by solvent extraction using a new β -diketone derivative from acidic solution. *Materials* 14(16), 4436, doi:10.3390/ma14164436.
- [120] Radzymińska-Lenarcik E., Pyszka I., Ulewicz M., 2020. Separation of Zn(II), Cr(III), and Ni(II) ions using the polymer inclusion membranes containing acetylacetone derivative as the carrier. *Membranes* 10, 88, doi:10.3390/membranes10050088.
- [121] Rana V.B., Singh P., Singh D.P., Teotia M.P., 1982. Trivalent chromium, manganese, iron, and cobalt chelates of a tetradentate N6 macrocyclic ligand. *Transit. Met. Chem.* 7, 174–177.
- [122] Rao M.D., Singh K.K., Morrison C.A., Love J.B., 2020. Challenges and opportunities in the recovery of gold from electronic waste. *RSC Adv.* 10, 4300–4309, doi:10.1039/C9RA07607G.
- [123] Regel-Rosocka M., Nowak Ł., Wiśniewski M., 2012. Removal of zinc(II) and iron from chloride solutions with phosphonium ionic liquids. *Sep. Purif. Technol.* 97, 158-163, doi:10.1016/j.seppur.2012.01.035.
- [124] Regel-Rosocka M., Rzelewska M., Baczyńska M., Janus M., Wiśniewski M., 2015. Removal of palladium(II) from aqueous chloride solutions with Cyphos phosphonium ionic liquid as metal ion carriers from liquid-liquid extraction and transport across polymer inclusion membranes. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 52(2), 621–631, doi:10.5277/ppmp150221.
- [125] Rodriguez de San Miguel E., Hernandez-Andaluz A.Ma., Banuelos J.G., Saniger J.M., Aquilar J.C., de Gyves J., 2006. LIX-loaded polymer inclusion membranę for copper(II) transport: 1. Composition-performance relationship through membrane characterization and solubility diagrams. *Mater. Sci. Eng. A* 434(1-2), 30-38, doi:10.1016/j.msea.2006.07.029.
- [126] Ronka S., Targońska S., 2020. Gold(III) ions sorption on sulfur-containing polymeric sorbent based on 2,2'-thiobisethanol dimethacrylate. *Sep. Sci. Technol.* 55(12), 2158-2169, doi:10.1080/01496395.2019.1609033.
- [127] Rynkowska E., Fatyayeva K., Kujawski W., 2018. Application of polymer-based membranes containing ionic liquids in membrane separation processes: a critical review. *Rev. Chem. Eng.* 34(3), 341-363, doi:10.1515/revce-2016-0054.
- [128] Rzelewska-Piekut M., Regel-Rosocka M., 2019. Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III) and Rh(III) from model chloride solution by liquid-liquid extraction with phosphonium ionic. *Sep. Purif. Technol.* 212, 791-801, doi:10.1016/j.seppur.2018.11.091.
- [129] Rydberg J., Cox M., Musikas C., Choppin G.R., 2004. *Solvent Extraction: Principles and Practice*, Marcel Dekker, New York.

- [130] Sadyrbaeva T., 2019. Membrane extraction and electro dialysis of zinc(II) and lead(II) during electro dialysis. *Key Eng. Mater.* 800, 175-180, doi:10.4028/www.scientific.net/kem.800.175.
- [131] Santos A. F., Ferreira I. P., Pinheiro C. B., Santos V. G., Lopes M. T. P., Teixeira L. R., Rocha W. R., Rodrigues G. L. S., Beraldo H., 2018. *ASC Omega* 3, 7027-7035, doi:10.1021/acsomega.8b00533.
- [132] Sardar K., Ali S., Hameed S., Afzal S., Fatima S., Shakoor M.B., Bharwana S.A., Tauqeer H.M., 2013. Heavy metals contamination and what are the impacts on living organisms, *GJMPS* 2(4), 172-179.
- [133] Sallam S.A., Orabi A.S., el-Shetary B., Lentz A., 2002. Copper, nickel and cobalt complexes of Schiff-bases derived from β -diketones. *Transit. Met. Chem.* 27(4), 447-453, doi: 10.1023/A:1015085023602.
- [134] Sellami F., Kebische-Senhadj O., Marais S., Couvrat N., Fatyeyeva K., 2019. Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): Efficiency, stability and selectivity. *Reac. Funct. Polym.* 139, 120-132, doi:0.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.014.
- [135] Shakerian F., Kim K-H., Kwon E., Szulejko J.E., Kumar P., Dadfarnia S., Shabani A.M.H., 2016. Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. *Trends. Analyt Chem. Part B* , 8355-69, doi:10.1016/j.trac.2016.08.001.
- [136] Shakibania S., Mahmoudi A., Mokmeli M., Rashchi F., 2020. The effect of extraction from sulfate-chloride medium using LIX 984N. *Mener. Eng.* 156, 106498, doi:10.1016/j.mineng.2020.106498.
- [137] Shamsan S. Obaida, D. K. Gaikwada, M. I. Sayyedc, Khader AL-Rashdia, P. P. Pawara, 2018. Heavy metal ions removal from waste water by the natural zeolites. *Mater. Today: Proc.* 5(9), 17930–17934, doi:10.1016/j.matpr.2018.06.122.
- [138] Shimojo K., 2018. Solvent extraction in analytical separation techniques. *Analytical Science*, 34, 1345-1346.
- [139] Shoukry A.A., Al-Mhayawi S.R., 2013. Synthesis, characterization, biological activity and equilibrium studies of cadmium(II) with 2,6-diaminopyridine and various bio-relevant ligands. *Eur. J. Chem.* 4(3), 260–267, doi: 10.5155/eurjchem.4.3.260-267.800.
- [140] Shoukry A.A., Al-Mhayawi S.R., 2015. Solution equilibria of binary and ternary complexes involving zinc(II) with 2,6-diaminopyridine and various biologically relevant ligands. *J. Solution Chem.* 44(10), 2073–2089, doi: 10.1007/s10953-015-0395-0
- [141] Showkat A., Bhat S.A., Hassan T., Majid S., 2019. Heavy metal toxicity and their harmful effects on living organisms – a review. *IJMSTR* 3(1), 106-122, doi:10.32553/IJMSTR.
- [142] Singh D.P. Malik V. Kumar K., Sharma C., Aneja K.R., 2010. Macrocyclic metal complexes derived from 2,6-diaminopyridine and isatin with their antibacterial and spectroscopic studies. *Spectrochim. Acta A* 76(1), 45–49, doi:10.1016/j.saa.2010.02.044.

- [143] Soo J.A.L., Makhtar M.M.Z., Shoparwe N.F., Otitoju T.A., Mohamad M., Tan L.S., Li S., 2021. Characterization and kinetic studies of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) polymer inclusion membrane for the malachite green extraction. *Membranes* 11(9), 676, doi:10.3390/membranes11090676.
- [144] Staroń P., Chwastowski J., Banach M., 2017. Sorption and desorption studies on silver ions from aqueous solution by coconut fiber. *J. Clean. Prod.* 149, 290-301, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.02.116.
- [145] Staszak K., Cierpiszewski R., Prochaska K., 2011. Equilibrium and rate of iron(III) extraction from chloride solutions by individual hydrophobic extractants and their mixtures. *Pol. J. Chem. Technol.* 13(1), 1-5, doi:10.2478/v10026-011-0001-1.
- [146] Stepnowski P., Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z., 2010. *Techniki separacyjne*. Wyd. Uniwersytet Gdański, Gdańsk.
- [147] Stojanovic, A., Morgenbesser, C., Kogelnig, D., Krachler, R., Keppler, B. K., Kokorin, A., 2011. Quaternary Ammonium and Phosphonium Ionic Liquids in Chemical and Environmental Engineering. *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*. Intech Europe, Rijeka, 657-681, doi: 10.5772/14340.
- [148] Szymanowski J., 1993. *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*. Wyd. CRC Press, Londyn.
- [149] Szymanowski J., 2003, Wybrane fizykochemiczne aspekty wydzielania jonów metali, *Membrany teoria i praktyka, Membrany Teoria i Praktyka*, R. Wódzki, Ed., UMK Toruń, 30-46.
- [150] Tałałaj I., 2013. Zastosowanie odwróconej osmozy w procesie oczyszczania ścieków, *Ekon. Śr.* 2(45), 93-106.
- [151] Thakre N., Prajapati A.K., Mahapatra S.P., Kumar A., Khapre A., Pal D., 2016. Modeling and optimization of reactive extraction of citric acid. *J. Chem. Eng. Data.* 61, 2614-2623, doi:10.1021/acs.jced.6b00274.
- [152] Truong, H.T., Lee, M.S. and Senanayake, G., 2018. Separation of Pt(IV), Rh(III) and Fe(III) in acid chloride leach solutions of glass scraps by solvent extraction with various extractants. *Hydrometallurgy* 175, 232-239, doi:10.1016/j.hydromet.2017.12.005.
- [153] Ugwu A.I., Tursunov O., Kodirov D., Shaker L.M., Al-Amiery A.A., Yangibaeva I., Shavkarov F., 2020. Adsorption mechanism for heavy metal removing using low cost adsorbents: A review. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 614, 012166, doi:10.1016/j.desal.2006.12.006.
- [154] Ulewicz M., Lesinska U., Bochenska M., 2010. Transport of lead across polymer inclusion membrane with p-tercalix[4]arene derivatives. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 44, 245-256.
- [155] Ulewicz M., Sadowska K., Biernat J.F., 2007. Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers. *Desalination* 214(1-3), 352-364, doi:10.1016/j.desal.2006.12.006.
- [156] Vadivelan V., Kumar V., 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J. Colloid Interface Sci.* 286(1), 90-100, doi:10.1016/j.jcis.2005.01.007.

- [157] Vikram R. Jadhav & Yogeshwar R. Baste, A Process of Solvent Extraction: If Distribution Ratio Exists for Miscible Solvents *J. Biol. Chem. Chron.* 2019, 5(3), 72-73.
- [158] Walkowiak W., Bartsch R. A., Kozłowski C., Gęga J., Charewicz W. A., Amiri-Eliasi B., 2000. Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 246(3), 643–650, doi:10.1023/a:1006743912864.
- [159] Wang D., Hu J., Liu D., Chen Q., Li J., 2017. Selective transport and simultaneous separation of Cu(II), Zn(II) and Mg(II) using a dual polymer inclusion membrane system. *J. Membr. Sci.* 524, 205-213, doi:10.1016/j.memsci.2016.11.027.
- [160] Wang X., Guo Y., Yang L., Han M., Zhao J., Cheng X., 2012. Nanomaterials as sorbents to removal heavy metal ions in wastewater treatment. *J. Environ. Anal. Toxicol.* 2(7), doi:10.4172/2161-0525.1000154.
- [161] Wang L.Y., Lee M.S., 2017. Recovery of Co(II) and Ni(II) from chloride leach solution of nickel laterite ore by solvent extraction with mixture of Cyanex 301 and TBP. *J. Mol. Liq.* 240, 345-350, doi:10.1016/j.molliq.2017.05.103.
- [162] Wang W., Pranolo Y., Cheng C. Y., 2013. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. *Sep. Purif. Technol.* 108, 96–102, doi:10.1016/j.seppur.2013.02.001.
- [163] Weber Jr W.J., McGinley P.M., Katz L.E., 1991. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Res.* 25(5), 499-528, doi:10.1016/0043-1354(91)90125-A.
- [164] Wejman-Gibas K., Pilsniak-Rabiega M., Ochromowicz K., 2017. Solvent extraction of zinc(II) from ammonia leaching solution by LIX 54-100, LIX 84 i and TOA. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 53(1), 202–211.
- [165] Wellnes S., Thijs B., Binnemans K., 2012. An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids., *Green Chem.* 14, 1657-1665, doi:10.1039/C2GC35246J.
- [166] Wieczorek P.P., 2014. Membrany ciekłe. Podział, budowa i zastosowanie. Teoria i praktyka. Wykłady Monograficzne i Specjalistyczne, Zeszyt IV, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń.
- [167] Wieczorek P., 2001. Membrany ciekłe w wydzielaniu i zateżaniu aminokwasów i ich pochodnych, *Studia i Monografie Nr 288*, Uniwersytet Opolski.
- [168] Witt K., Radzymińska-Lenarcik E., Kościuszko A., Gierszewska M., Ziuziakowski K., 2018. The influence of the morphology and mechanical properties of polymer inclusion membranes (PIMs) on zinc ion separation from aqueous solutions. *Polymers* 10(2), 134, doi:10.3390/polym10020134.
- [169] Xing W.F., Lee M.S., Kim Y.H., 2018. Separation of gold(III) from hydrochloric acid solution containing Platinum(IV) and palladium(II) by solvent extraction with Cyanex 272 and LIX 63. *J. Ind. Eng. Chem.* 59, 328-334, doi:10.1016/j.jiec.2017.10.039.

- [170] Xu L., Chen C., Fu M.-L., 2020. Separation of cobalt and lithium from spent lithium-ion battery leach liquors by ionic liquid extraction using Cyphosl IL-101. *Hydrometallurgy* 197, 105439, doi:10.1016/j.hydromet.2020.105439.
- [171] Yaftian M.R., Almeida M.I.G., Cattrall R.W., Kolev S.D., 2018. Selective extraction of vanadium(V) from sulfate solutions into a polymer inclusion membrane composed of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and Cyphos® IL 101. *J. Membr. Sci.* 545, 57–65, doi:10.1016/j.memsci.2017.09.058.
- [172] Yang J., Kubota F., Baba Y., Kamiya N., Goto M., 2014. One step effective separation of platinum and palladium in an acidic chloride solution by using undiluted ionic liquids, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 21(2), 129-135, doi:10.15261/serdj.21.129.
- [173] Ying Z., Ren X., Li Jie, Wu G., Wei Q., 2020. Recovery of chromium(VI) in wastewater using solvent extraction with amide. *Hydrometallurgy* 196, 105440, doi:10.1016/j.hydromet.2020.105440.
- [174] Zhang L., Hessel V., Peng J., 2018. Liquid-liquid extraction for the separation of Co(II) from Ni(II) with Cyanex 272 using a pilot scale Re-entrance flow microreactor. *Chem. Eng. J.* 332, 131-139, doi:10.1016/j.cej.2017.09.046.
- [175] Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E., 2002. Ionic liquids: applications in catalysis. *Catal. Today*, 74(1-2), 157-189, doi:10.1016/S0920-5861(01)00541-7.
- [176] Zhivkova S., 2017. Extraction and separation of copper, zinc and iron my means of bifunctional extractant Kelex 100. *J. Chem. Technol. Metall.* 52(1), 105-112.
- [177] Zulkefeli N.S.W., Weng S. K., Halim N.S.A., 2018. Removal of heavy metals by polymer inclusion membranes. *Curr Pollution Rep* 4, 84–92, doi:10.1007/s40726-018-0091-y.

17. Streszczenie

Zastosowanie wybranych ligandów w procesach separacyjnych (ekstrakcji rozpuszczalnikowej, transporcie jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne, adsorpcji) do usuwania metali d-elektronowych z wodnych roztworów

Mgr inż. Daria Bożejewicz

Słowa kluczowe: odzysk/usunięcie jonów metali, procesy separacyjne, ekstrakcja rozpuszczalnikowa, transport jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne, adsorpcja

Rozprawa doktorska stanowi cykl powiązanych ze sobą tematycznie składowych dorobku naukowego. Rozprawa jest oparta na dwunastu artykułach naukowych, pięciu rozdziałach w monografiach naukowych oraz dwóch uzyskanych patentach w UPRP. Wszystkie prace dotyczyły usuwania lub/i odzysku jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów za pomocą procesów separacyjnych, takich jak: ekstrakcja rozpuszczalnikowa, transport jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne, sorpcja jonów metali na polimerowym sorbencie.

Głównym celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania wybranych związków chemicznych, niestosowanych dotychczas w badanych procesach separacyjnych do odzysku lub usunięcia jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów. W pracach eksperymentalnych zastosowano szereg związków chemicznych umożliwiających kompleksowanie jonów metali: 2,6-diaminopirydynę (**L1**) i jej wybrane pochodne, tj. (2,6-(*N,N'*-dibenzoilo)-diaminopirydynę (**L2**), 2,6-bis(4-metylobenzoilo)-diaminopirydynę (**L3**), 2,6-bis(4-dimetyloaminobenzoilo)-diaminopirydynę (**L4**), 2,6-bis(4-metoksybenzoilo)-diaminopirydynę (**L5**), a także komercyjnie dostępne związki: 2-benzoilopirydynę (**L6**), *N,N'*-bis(salicylideno)etylenodiaminę (**L7**), aromatyczne β -diketony (benzoiloaceton (**L8**) i dibenzoilometan (**L9**)) oraz chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy (**L10**). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że związki **L1** - **L9** można z powodzeniem zastosować do odzysku/usunięcia jonów metali kolorowych z wodnych, modelowych roztworów, przy czym skuteczność procesu zależy głównie od rodzaju liganda i separowanego jonu metalu. W przypadku odzysku jonów metali szlachetnych z wodnych, modelowych roztworów, w zależności od warunków prowadzenia procesu separacyjnego najefektywniejsze okazały się związki **L5**, **L6** i **L7**. Natomiast Cyphos IL 101 (**L10**) umożliwił odzysk szeregu jonów metali (jonów metali kolorowych, ciężkich i szlachetnych) z rzeczywistych roztworów otrzymanych po ługowaniu kwasowym złomu komputerowego.

Otrzymane wyniki badań dostarczają informacji na temat efektywności badanych związków chemicznych w procesach separacyjnych do odzysku lub/i usuwania jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów. Ponadto prace eksperymentalne przeprowadzone na roztworach modelowych potencjalnie mogą mieć charakter wdrożeniowy, dając podstawę aplikacji zaproponowanych rozwiązań w układach rzeczywistych, podczas oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających metale ciężkie, czy w celach recyklingowych, umożliwiających powtórne wykorzystanie jonów metali, np. odzyskanych ze zużytego sprzętu elektronicznego i elektrycznego. Wiedza uzyskana w trakcie realizacji badań stanowiących podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej znacząco wpływa na rozwój nauk chemicznych poprzez potwierdzenie właściwości separacyjnych niebadanych dotychczas pod tym kątem związków chemicznych oraz zastosowanie ich do odzysku lub/i usunięcia wybranych jonów metali d-elektronowych z wodnych roztworów.

18. Abstract

The application of selected ligands in separation processes (solvent extraction, transport of metal ions through polymer inclusion membranes, adsorption) for removal of d-electron metal ions from aqueous solutions

MSc Daria Bożejewicz

Key words: recovery/removal metal ions, separation processes, solvent extraction, transport of metal ions through polymer inclusion membranes, adsorption

The PhD thesis is a cycle of thematically linked components of a body of research. The thesis is based on twelve research articles, five chapters in scientific monographs, and two obtained patents in the Patent Office of the Republic of Poland. All the research work concerned the removal and/or recovery of ions of d-electron metals from aqueous solutions by means of separation processes, such as solvent extraction, transport of metal ions through polymer inclusion membranes, and sorption of metal ions on a polymeric sorbent.

The main objective of the thesis was to investigate the potential for using selected chemical compounds that have not yet been used in the studied separation processes to recover or remove d-electron metal ions from aqueous solutions. The chemical compounds used in the experimental work to enable the complexation of metal ions included: 2,6-diaminopyridine (**L1**) and its derivatives (i.e. 2,6-(*N,N'*-dibenzoyl)-diaminopyridine (**L2**), 2,6-bis(4-methylbenzoyl)-diaminopyridine (**L3**), 2,6-bis(4-dimethylaminobenzoyl)-diaminopyridine (**L4**), 2,6-bis(4-methoxybenzoyl)-diaminopyridine (**L5**), 2-benzoylpyridine (**L6**), *N,N'*-bis(salicylidene)ethylenediamine (**L7**), aromatic β -diketones (benzoylacetone (**L8**) and dibenzoylmethane (**L9**)) and Cyphos IL 101 (**L10**)). The research led to the conclusion that compounds **L1** - **L9** can be successfully applied in the recovery/removal of non-ferrous metal ions from aqueous model solutions, with the efficiency of the process depending mainly on the type of ligand and the metal ion being separated. Depending on the conditions of the separation process in the recovery of precious metal ions from aqueous model solutions, compounds **L5**, **L6** and **L7** proved to be the most efficient. Meanwhile, Cyphos IL 101 (**L10**) enabled the recovery of a range of metal ions (ions of non-ferrous, heavy, and precious metals) from actual solutions obtained after acid leaching of scrap computer equipment.

The results obtained from the research provide information on the effectiveness of the studied compounds in separation processes for the recovery and/or removal of d-electron metal ions from aqueous solutions. Furthermore, the experimental work carried out on model solutions has potential for implementation, providing a basis for the application of the proposed solutions in real systems, e.g. during the treatment of industrial wastewater containing heavy metals, or for recycling purposes, allowing the reuse of metal ions, e.g. recovered from waste electronic and electrical equipment. The knowledge gained in the course of the research that provided the basis for this PhD thesis contributes significantly to the development of chemical sciences, confirming the separation properties of previously unexplored chemical compounds and their application to the recovery and/or removal of selected d-electron metal ions from aqueous solutions.