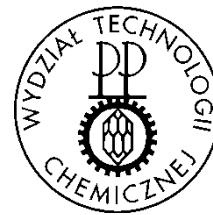


POLITECHNIKA POZNAŃSKA
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Chemii Organicznej



**Właściwości ekstrakcyjne hydrofobowych
N⁻-alkoksypirydynokarboksyimidoamidów względem
jonów wybranych metali**

PRACA DOKTORSKA

IRMINA WOJCIECHOWSKA

**Praca została zrealizowana pod kierunkiem
dr hab. inż. Karoliny Wieszczyckiej
Praca doktorska przedłożona Radzie Wydziału
Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej**

POZNAŃ 2021

Pani promotor profesor dr hab. inż. Karolinie Wieszczyckiej
pragnę złożyć podziękowania za zaangażowanie
i merytoryczną pomoc w trakcie realizacji pracy doktorskiej.

Pragnę złożyć podziękowania
Pani profesor M. Teresie A. Reis
Pani profesor M. Rosindzie C. Ismael
Pani dr hab. inż. Katarzynie Staszak
Pani dr inż. Joannie Zembrzuskiej
za możliwość współpracy i ofiarowany mi czas.

Dziękuję również współpracownikom Zakładu Chemii Organicznej,
za okazaną przyjaźń i wsparcie.

Spis treści

I. Wstęp	12
II. Część literaturowa	14
2. Charakterystyka wybranych metali ciężkich	14
2.1. Cynk	14
2.1.1. Źródła jonów cynku	15
2.2. Miedź	19
2.3. Żelazo	23
3. Charakterystyka metod wydzielania metali	27
3.1. Pirometalurgia	28
3.2. Hydrometalurgia	28
3.2.1. Ługowanie	29
3.2.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikowa	29
3.2.2.1. Charakterystyka idealnego ekstrahenta oraz podział ekstrahentów organicznych	34
3.2.2.2. Pochodne pirydyny jako ekstrahenty jonów metali	37
3.2.3. Inne metody rozdziału jonów metali	39
3.2.3.1. Procesy membranowe	39
3.2.3.2. Mikroekstrakcja w kapsułkach polimerowych	45
III. Cel pracy	48
IV. Część doświadczalna – Metodyka badań	49
<i>Odczynniki wykorzystane podczas realizacji pracy doktorskiej</i>	49
<i>Aparatura i urządzenia stosowane w badaniach</i>	50
1. Synteza modelowych ekstrahentów	52
1.1. Synteza <i>N</i> -hydroksy-2-, 3- i 4- pirydynokarboksyimidoamidów	52
1.2. Synteza <i>N'</i> -alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów	53
2. Metodyka badań potwierdzających strukturę otrzymanych związków	56
3. Metodyka badań ekstrakcyjnych	58
3.1. Określenie czasu potrzebnego do ustalenia się stanu równowagi ekstrakcji	59
3.2. Badanie wpływu stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów metali	59
3.3. Badanie wpływu stężenia HCl na wydajność ekstrakcji jonów metali przy stałym stężeniu Cl ⁻	60

3.4. Badanie wpływu stężenia HCl na wydajność ekstrakcji jonów metali przy różnym stężeniu Cl ⁻	61
3.5. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji	61
3.6. Badanie pojemności ekstrakcyjnej	61
3.7. Dobór reekstrahenta	61
3.8. Badania nad selektywną ekstrakcją	62
4. Obliczenia zastosowane w badaniach ekstrakcyjnych	62
5. Badanie zdolności przenoszenia kwasu do fazy organicznej przez ekstrahenty	64
6. Inne metody usuwania jonów metali z roztworów wodnych	64
6.1. Ekstrakcja w membranach hollow fiber	65
6.2. Mikroekstrakcja w kapsułkach polimerowych	69
V. Część eksperymentalna – wyniki badań	71
1. Synteza <i>N</i> -hydroksypirydynokarboksyimidoamidów i ich <i>O</i> -alkilowanych pochodnych	71
1.1. Synteza <i>N</i> -hydroksypirydynokarboksyimidoamidów	71
1.2. Synteza <i>N'</i> -alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów	71
1.3. Analiza rozpuszczalności <i>N'</i> -alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów	74
2. Wyniki badań ekstrakcyjnych	75
2.1. Ekstrakcja jonów Zn(II) z roztworów chlorkowych	75
2.1.1. Ustalenie czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu równowagi ekstrakcji	77
2.1.2. Wpływ rozpuszczalnika i modyfikatora	77
2.1.3. Wpływ jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów cynku(II) przy stałym stężeniu kwasu mineralnego	79
2.1.4. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji	83
2.1.5. Badania pojemności ekstrakcyjnej	85
2.1.6. Wpływ HCl na ekstrakcję jonów cynku(II) z roztworu chlorkowego	88
2.1.7. Reekstrakcja jonów cynku(II) z fazy organicznej	91
2.1.8. Mechanizm ekstrakcji jonów cynku(II)	92
2.2. Ekstrakcja jonów Cu(II) z roztworów chlorkowych	100
2.2.1. Wpływ czasu wytrząsania na ustalenie się stanu równowagi ekstrakcji	102
2.2.2. Wpływ rozpuszczalnika i modyfikatora	104
2.2.3. Wpływ jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów miedzi(II) przy stałym stężeniu kwasu mineralnego	106
2.2.4. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji	108

2.2.5. Badania pojemności ekstrakcyjnej	110
2.2.6. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję jonów miedzi(II) z roztworu chlorkowego	111
2.2.7. Reekstrakcja jonów miedzi(II) z fazy organicznej po procesie ekstrakcji	115
2.2.8. Mechanizm ekstrakcji jonów miedzi(II)	116
2.3. Ekstrakcja jonów miedzi(I) oraz miedzi(II)	123
2.3.1. Badanie czasu wytrząsania potrzebnego do ustalenia się stanu równowagi ekstrakcji	123
2.3.2. Wpływ stężenia NaCl przy stałym stężeniu jonów chlorkowych	124
2.3.3. Wpływ stężenia HCl przy zmiennym stężeniu jonów chlorkowych	126
2.3.4. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji	127
2.3.5. Wpływ stężenia jonów miedzi(I) oraz miedzi(II)	128
2.3.6. Wpływ stężenia jonów Cu(I) na ekstrakcję jonów Cu(I) i Cu(II)	129
2.3.7. Stechiometria kompleksów miedzi	131
2.4. Ekstrakcja jonów Fe(III) z roztworów chlorkowych	133
2.4.1. Określenie czasu wytrząsania potrzebnego do ustalenia się stanu równowagi ekstrakcji	133
2.4.2. Wpływ jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów żelaza(III) przy stałym stężeniu kwasu mineralnego	134
2.4.3. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji	135
2.4.4. Badania pojemności ekstrakcyjnej	136
2.4.5. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję Fe(III) przy stałym stężeniu jonów chlorkowych	137
2.4.6. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję Fe(III) przy zmiennym stężeniu jonów chlorkowych	139
2.4.7. Reekstrakcja jonów Fe(III)	141
2.4.8. Mechanizm ekstrakcji jonów żelaza(III)	142
2.5. Ekstrakcja jonów Fe(II)	146
3. Wyniki badań nad selektywnością wybranych ekstrahentów	147
4. Badanie napięcia międzyfazowego	152
5. Ekstrakcja jonów Zn(II) w membranach hollow fiber	156
6. Mikroekstrakcja w kapsułkach polimerowych	164
VI. Wnioski	168
VII. Literatura	170
VIII. Streszczenie	182
IX. Abstract	183
X. Dorobek naukowy	184

Wykaz skrótów

%E	Procent ekstrakcji
%R	Procent reekstrakcji
[A] _{aq}	Stężenie składnika ekstrahowanego w roztworze wodnym
[A] _{org}	Stężenie składnika ekstrahowanego w rozpuszczalniku organicznym
ATR	Technika całkowitego wewnętrznego odbicia
a _w	Aktywność wody
C	Stężenie roztworu (mol/dm ³)
C _{aq}	Suma stężeń wszystkich form substancji w fazie wodnej
C _{org}	Suma stężeń wszystkich form substancji w fazie organicznej
D-2-IA	<i>N'</i> -decylooksyperydyno-2-karboksyimidoamid
D-3-IA	<i>N'</i> -decylooksyperydyno-3-karboksyimidoamid
D-4-IA	<i>N'</i> -decylooksyperydyno-4-karboksyimidoamid
D _A	Stosunek podziału
E	Ekstrakcja
EH-2-IA	<i>N'</i> -(2-etyloheksyloksy)perydyno-2-karboksyimidoamid
EH-3-IA	<i>N'</i> -(2-etyloheksyloksy)perydyno-3-karboksyimidoamid
EH-4-IA	<i>N'</i> -(2-etyloheksyloksy)perydyno-4-karboksyimidoamid
Exxsol	Rozpuszczalnik węglowodorowy
H	Heptan
H10D	Mieszanka heptanu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu
H30D	Mieszanka heptanu z 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu
I	Siła jonowa
K	Stała równowagi reakcji
K _D	Stała podziału
L	Ekstrahent
LC-MS	Spektrometria mas z chromatografią ciekową
m _{aq}	Początkowa ilość substancji w fazie wodnej
M ⁿ⁺	Kation metalu o ładunku n ⁺
ML	Kompleks metal-ligand
m _{org}	Masa substancji, jaka przeszła do fazy organicznej z fazy wodnej
n	Liczba składników

O-2-IA	<i>N'</i> -oktylooksyperydydy-2-karboksyimidoamid
O-3-IA	<i>N'</i> -oktylooksyperydydy-3-karboksyimidoamid
O-4-IA	<i>N'</i> -oktylooksyperydydy-4-karboksyimidoamid
O : W	Faza organiczna : faza wodna
Py-2-AO	<i>N</i> -hydroksy-2-pirydynokarboksyimidoamid
Py-3-AO	<i>N</i> -hydroksy-3-pirydynokarboksyimidoamid
Py-4-AO	<i>N</i> -hydroksy-4-pirydynokarboksyimidoamid
q_e	Masa zaabsorbowanych jonów
q_t	Masa zaabsorbowanych jonów w czasie t
R	Reekstrakcja
R_f	Współczynnik opóźnienia
TLC	Chromatografia cienkowarstwowa
T	Toluen
T10D	Mieszanka toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu
T30D	Mieszanka toluenu z 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu
t.t.	Temperatura topnienia
t.w.	Temperatura wrzenia
V	Objętość fazy [cm ³]
UV-Vis	Spektroskopia w nadfiolecie i świetle widzialnym

Litery greckie

β	Stała trwałości kompleksu
γ_i	Współczynnik aktywności składnika i w roztworze
δ	Przesunięcie w NMR
ε	Molowy współczynnik absorpcji
λ	Długość fali [nm]
π	Ciśnienie powierzchniowe [mN/m]
σ	Napięcie powierzchniowe [mN/m]

Indeksy dolne

w	Faza wodna
max	Wartość maksymalna
min	Wartość minimalna
org	Faza organiczna

I. Wstęp

XXI wiek jest okresem nie tylko gwałtownego rozwoju technologii, lecz również rosnącej świadomości ekologicznej. Zanieczyszczenie środowiska, będące skutkiem ekspansji przemysłu, rodzi wiele kontrowersji związanych z dobrem planety oraz jej mieszkańców. Nie chcąc rezygnować ze zdobyczy nauki, ludzkość stoi przed wyzwaniem znalezienia sposobu, by nowoczesne technologie były jednocześnie przyjazne środowisku. Jednym ze szczególnie nurtujących problemów jest zanieczyszczenie gleby, wód i powietrza metalami ciężkimi. Do wiedzy powszechnej należy fakt, że ekspozycja organizmów roślinnych i zwierzęcych na związki metali ciężkich skutkuje poważnymi konsekwencjami zdrowotnymi. Wagi nabierają zatem te etapy procesów przemysłowych, które wiążą się z oczyszczaniem i utylizowaniem odpadów poprodukcyjnych.

Jedną z konsekwencji postępu technologicznego jest akumulowanie zużytych sprzętów na terenach wysypisk śmieci. Wystawione na działanie czynników atmosferycznych, stają się źródłem metali ciężkich. Recykling odpadów z mody stał się koniecznością. Ponadto, odzysk surowców ze zużytych przedmiotów okazał się opłacalną metodą na pozyskanie taniego źródła drogocennych metali. Prócz względów ekologicznych, stosowanie recyklingu ma też znaczenie ekonomiczne. Związane jest to ze ubożeniem naturalnych rud metali, których eksploatacja staje się coraz to bardziej kosztowna.

Odzysk metali ze źródeł odpadowych prowadzi się na drodze separacji. Separacja, szczególnie z wieloskładnikowych roztworów wodnych, jest przedsięwzięciem skomplikowanym i kosztownym. Proces ten jest szczególnie ważny z perspektywy zakładów produkcyjnych. Związane jest to z koniecznością spełniania norm zawartości jonów metali przez oczyszczone wody odpadowe. Jedną z metod stosowanych w odzysku metali z roztworów odpadowych jest ekstrakcja rozpuszczalnikowa. Czynnikiem przesądającym o skuteczności tej metody jest odpowiednio dobrany ekstrahent, który powinien kompleksować selektywnie wybrany rodzaj metalu z mieszaniny wieloskładnikowej. Ponadto, ekstrahent powinien cechować się brakiem toksyczności, wysoką wydajnością ekstrakcji oraz niską ceną.

Właściwości kompleksujące ekstrahentów podyktowane są ich budową chemiczną. Jedną z grup związków organicznych, badanych pod względem właściwości ekstrakcyjnych wobec jonów metali, są pochodne pirydynowe. Związki te uznawane są za nową generację ekstrahentów organicznych, cechujących się lepszymi właściwościami kompleksującymi, szczególnie z roztworów kwaśnych. Do grupy tych związków należą alkiłowane

N-hydroksypirydynokarboksyimidoamidy, badane jako potencjalne ekstrahenty jonów metali i stanowiące przedmiot zainteresowania niniejszej pracy.

Zakład Chemii Organicznej Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej posiada wieloletnią historię badań nad użytecznością pochodnych pirydyny w ekstrakcji jonów metali. Celem pracy była kontynuacja tych badań, opierająca się na syntezie *N*-alkoksypirydynokarboksyimidoamidów na drodze reakcji *O*-alkilowania. Pozwoliło to na uzyskanie związków o zupełnie nowych właściwościach fizykochemicznych. Nowa grupa związków posłużyła do badań nad separacją z roztworów wodnych jonów Zn(II), Cu(II), Cu(I), Fe(III) oraz Fe(II). Technikami separacyjnymi zastosowanymi podczas pracy badawczej była ekstrakcja rozpuszczalnikowa, sorpcja oraz rozdział w układach membranowych.

II. Część literaturowa

2. Charakterystyka wybranych metali ciężkich

2.1. Cynk

Cynk jest metalem przejściowym z grupy cynkowców. Jego gęstość wynosząca 7134 kg/m^3 pozwala zaklasyfikować go do metali ciężkich. W Polsce największe wydobywanie cynku ma miejsce w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym, w okolicach Bytomia, Tarnowskich Gór i Olkusza. Ponadto wydobywany jest również na Dolnym Śląsku w okolicach Boguszowa, Strzegomia i Kletna oraz w kopalni miedzi w Lubinie [1]. Cynk wydobywa się w postaci rud blendy cynkowej - ZnS , będącej żółtą odmianą sfalerytu, oraz smitsonitu - ZnCO_3 . Rudę przetwarza się metodą pirometalurgiczną, poprzez prażenie siarczku cynku do tlenku cynku, a następnie jego redukcję. Inną metodą jest hydrometalurgiczne ługowanie kwasem siarkowym i wydzielanie cynku metalicznego drogą elektrolizy [2].

Do najbardziej znanych zastosowań tego metalu należy cynkowanie, czyli pokrywanie powierzchni stali warstwą cynku w celu zabezpieczenia jej przed korozją [3]. Tlenek cynku ZnO znany jest powszechnie jako biel cynkowa [4] i stosowany w farbiarstwie oraz w produkcji tworzyw polimerowych, gdzie pełni funkcję wypełniacza lub stabilizatora [5]. Z miedzią tworzy stop zwany mosiądzem, w którym zawartość cynku waha się od 20 do 45%. Cynk nadaje mosiądzowi wysoką wytrzymałość i twardość, dzięki czemu mogą z niego być produkowane m.in. monety i łuski amunicji. W przypadku, gdy w stopie z miedzią znajduje się mniej niż 20% cynku, mamy do czynienia z mosiądzem czerwonym, nazywanym inaczej tombakiem. Wyjątkowy kolor stopu przypominający złoto pozwala na jego szerokie zastosowanie w wyrobach jubilerskich oraz zdobnictwie artystycznym [6].

Pomimo wielu cennych zastosowań cynku, należy wspomnieć o zagrożeniach płynących z obecności tego pierwiastka w środowisku. Cynk, wraz z takimi metalami jak kadm, rtęć czy ołów, klasyfikowany jest do grupy metali ciężkich o bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia. Posiada zdolność do kumulowania się w tkankach roślinnych. Przy stężeniu $>300 \text{ mg/kg}$ masy rośliny przyczynia się do wystąpienia nekrozy tkanek wraz z inhibicją procesów fotosyntetycznych [7, 8]. U ludzi i organizmów zwierzęcych cynk powoduje zarówno zatrucia ostre, jak i przewlekłe (utajone), przyczyniając się do występowania mutacji w materiale genetycznym i zmian nowotworowych. Dodatkowo, cynk kumulowany jest w organizmie w postaci metalotionein. Wysokie stężenia cynku powodują

odkładanie się tego metalu w narządach miękkich, takich jak nerki i wątroba. Prowadzi to do anemii oraz obniżenia przyswajalności innych, niezbędnych dla organizmu pierwiastków, jak np. fosfor, miedź, wapń lub żelazo [8]. Ekspozycja organizmów żywych na jony cynku przebiega najczęściej poprzez kontakt ze skontaminowaną glebą lub wodą.

Zawartość cynku w glebie waha się od 10 do 200 mg/kg suchej masy gleby i zależy od jej właściwości, rodzaju oraz zawartości substancji organicznych. Na obszarach przemysłowych przekracza jednak często wartość 300 mg/kg. Jest to szczególnie groźne ze względu na wysoką mobilność cynku w środowisku i jego biodostępność. W postaci dwuwartościowej cynk tworzy minerały krzemowe. Jego związki z krzemem łatwo się rozpuszczają i tworzą nowe połączenia mineralne lub z substancjami organicznymi [9]. Gdy pH gleby wynosi 5,8, cynk wiązany jest przez występujące w glebie kwasy huminowe, natomiast przy niższych wartościach pH nie zaobserwowano jego absorpcji [10]. Z kolei w przypadku wód odpadowych, zawartość cynku nie może przekraczać 2 mg/dm^3 , co wynika z obowiązujących norm europejskich [9]. Szacuje się, że naturalna zawartość cynku w wodach rzecznych wynosi ok. $10 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$, jednak w okolicach Olkusza wynosi nawet $1680 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$. Wartość, która uznawana jest za toksyczną dla organizmów wodnych wynosi $240 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ [10, 11].

2.1.1. Źródła jonów cynku

Jednym z głównych źródeł zanieczyszczenia środowiska jonami cynku jest przemysł galwanizacyjny. Galwanizacja jest zabiegiem polegającym na pokrywaniu przedmiotów stalowych lub żelaznych cienką warstwą powłoki cynkowej. Ma to na celu ochronę przed czynnikami zewnętrznymi, takimi jak woda i powietrze, które przyczyniają się do korodowania żelaza i niszczenia jego wyrobów. Powłoki cynkowe zapewniają ochronę katodową, co związane jest z niższym potencjałem standardowym cynku. Element poddawany procesowi cynkowania musi przejść przez kilka etapów przygotowujących go do pokrycia warstwą metalu. Do najważniejszych z nich należą [12]:

- odtłuszczenie – uzyskanie chemicznie czystej powierzchni poprzez kąpiel odtłuszczającą w roztworach nieorganicznych (Hydronet Base, Hydronet Ricarica), np. na bazie kwasu ortofosforowego (15 – 16,5%) oraz chlorowodorowego (3,5 – 4%); przedłuża żywotność kąpeli cynkowej, poprzez granulację i flokulację tłuszczów, zalecana temperatura pracy wynosi pomiędzy 18 a 40°C ;

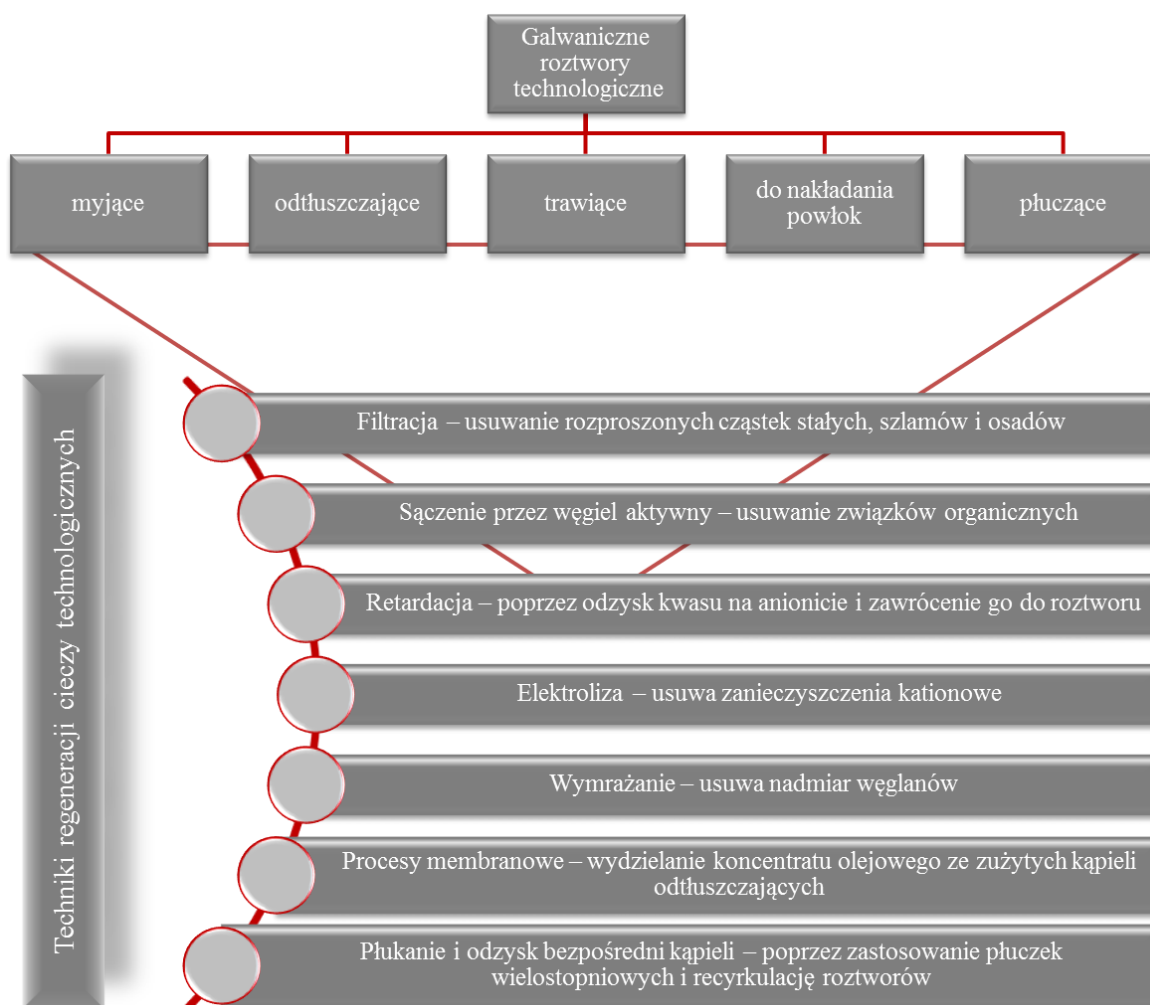
- trawienie – usunięcie substancji niemetalicznych z powierzchni elementów przy pomocy kąpieli trawiącej;
- topnikowanie – usunięcie resztek tlenków żelaza poprzez zanurzenie obiektów w mieszaninie chlorku cynku i chlorku amonu.

W tabeli 1 przedstawiono najczęściej stosowane metody cynkowania wraz z specyfikacją generowanych odpadów.

Tabela 1. Metody cynkowania i ich charakterystyka

Nazwa procesu	Charakterystyka	Zastosowanie	Generowane odpady	Lit.
Cynkowanie galwaniczne (elektrolityczne)	Chemiczne osadzenie cienkiej i gładkiej powierzchni cynku na wybranych elementach, pod wpływem prądu elektrycznego	Ponieważ gwarantuje słabą odporność na korozję, stosuje się tę metodę w przypadkach braku narażenia na działanie czynników atmosferycznych	Wody odpadowe po procesach cynkowania zawierają jony chlorkowe (>6000 mg/dm ³); siarczanowe (>2000 mg/dm ³); Fe (>600 mg/ dm ³); Zn (>500 mg/ dm ³), Cu, Cr, Ni, Pb (<1 mg/ dm ³)	[12]
Cynkowanie proszkowe	Uzyskanie grubej i chropowatej warstwy cynku przez zanurzenie elementów w sproszkowanym cynku (T=350–400°C, 3-6h)	Przemysł lotniczy i motoryzacyjny	W trakcie procesu wykorzystane zostaje 60-70% pyłu cynkowego, reszta stanowi odpad usuwany przy pomocy np. odpylaczy cyklonowych	[13]
Cynkowanie ogniowe	Wytworzenie powłoki następuje dzięki reakcji pomiędzy żelazem a roztopionym cynkiem (T=440–460°C, 5-10 min) - tzw. kąpiel cynkowa	Elementy narażone na działanie warunków atmosferycznych	Cynk twardy (FeZn ₁₃) – powstaje na skutek rozpuszczalności 0,03% żelaza w roztopionym cynku i charakteryzują się większą gęstością niż cynk, przez co osadza się na dnie zbiornika. Cynk twardy zawiera do 97,32% Zn. Pył cynkowy – odpad powstający na powierzchni kąpieli i pogarszający jej właściwości. Zawiera: Zn (51–88%), Cl (0,5–20%), Pb (0,02–2,45%), Al (0,17–3,3%) oraz inne pierwiastki, takie jak Cu, Cd, Cr, Ni, Si, Mg, i Bi (poniżej 0,5%). Zn występuje w formie metalicznej jako ZnO i pod postacią ZnCl ₂ lub Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ ·H ₂ O	[14-16]

By wydłużyć okres użytkowania cieczy technologicznych, stosowanych w procesie cynkowania galwanicznego, powstałe wody odpadowe poddaje się regeneracji i konserwacji. Na rysunku 1 przedstawiony został podział cieczy technologicznych używanych w procesach cynkowania galwanicznego oraz wyszczególnienie metod ich regeneracji. Konieczność regeneracji cieczy technologicznych podyktowana jest względami ekonomicznymi, przyczynia się bowiem do obniżenia zużycia wody i energii elektrycznej. Względy ekologiczne zmuszają natomiast do utylizacji zużytych roztworów.



Rys. 1. Podział galwanicznych cieczy technologicznych i metody ich regeneracji [17 - 19]

Innym źródłem cynku w środowisku naturalnym są odpady metalurgiczne po procesach stalowniczych. Jako główne produkty odpadowe wyróżnia się:

- pył stalowniczy: 20 – 25% zawartości Zn,
- szlam wielkopieczowy: 5,60% zawartości Zn,
- szlam konwertorowy: 3,03 – 5,20% zawartości Zn.

Średnio na tonę stali wyprodukowanej w elektrycznych piecach łukowych przypada do 15 kg pyłów stalowniczych, zawierających do 90% frakcji o rozdrobnieniu cząsteczek poniżej 5µm. Oprócz cynku występującego w postaci tlenku cynku(II), pyły stalownicze zawierają również 40-50% żelaza (w postaci Fe_3O_4 , Fe_2O_3 lub $ZnO \cdot Fe_2O_3$) i tlenki innych pierwiastków (PbO , MnO , CaO , MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) [20, 21]. Postępowanie z pyłami stalowniczymi oraz szlamami (po uprzednim ich odwodnieniu) ma na celu odzysk cynku (metody pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne) lub zamyka drogę recyklingu metali (zestalenie, zeszklenie).

Odzysk cynku z pyłów stalowniczych i odwodnionych szlamów może zostać przeprowadzony kilkoma metodami hydrometalurgicznymi:

- proces S.E.R.H – polega na wstępnej separacji pyłów na frakcję magnetyczną oraz niemagnetyczną, a następnie poddanie ich ługowaniu roztworem NaOH w temperaturze 95°C; frakcję magnetyczną ługuje się roztworem zawierającym 450 g/dm³ NaOH, co pozwala na odzyskanie cynku z ferrytów cynku [21];
- zmodyfikowany proces Zincex – pyły ługowane są 1,5% roztworem H₂SO₄ (ciśnienie atmosferyczne, 40°C, 1h, pH = 2); po ługowaniu następuje ekstrakcja cynku i na koniec jego elektroliza, co pozwala uzyskać metal o czystości 99,9% [22];
- proces Ezinex – ługowanie alkaliczne roztworem NH₄Cl (pH = 7, 70 – 80°C) powoduje przejście do roztworu wodnego jonów metali ciężkich, takich jak cynk, ołów, miedź i kadm; po usunięciu ołowiu na drodze cementacji, cynk odzyskuje się poprzez elektrolizę, w wyniku czego otrzymywane są katody cynkowe o czystości 94 – 98% [23, 24];
- proces Terra Gaia – ługowanie chlorkiem żelaza(III) (140 g/dm³ lub więcej), pod ciśnieniem atmosferycznym i przy normalnej temperaturze prowadzi do uwolnienia cynku i ołowiu z ich tlenków; żelazo(III) strącane jest z roztworu po ługowaniu w formie tlenków, a ciekła pozostałość poddawana jest procesowi elektrolizy, celem uzyskania czystego cynku katodowego [23],
- proces Enviropilas, opracowany w latach 1989 – 1993 przez firmę Mintek; jako środki redukcyjne wykorzystywane są materiały węglonośne, np. koks lub żużel. Podczas procesu w piecu plazmowym cynk redukowany jest do postaci par (1400 – 1500°C), kierowanych następnie do skraplacza (450°C), w którym następuje kondensacja surowego cynku. Wydajność procesu wynosi 98,5%. Ponadto w procesie Enviropilas odzyskiwane są niewielkie ilości innych metali, m.in. ołów (ok. 1,4%) [28].

Również szlamy, które nie zostały odwodnione, mogą zostać poddane recyklingowi celem separacji cynku i ołowiu. Istnieje na to kilka metod [21, 25]:

- poprzez redukcję do par, a następnie utlenienie, co pozwala na przetworzenie do 90% cynku do postaci tlenków, które mogą zostać następnie skierowane do procesów pirometalurgicznych (np. Imperial Smelting);
- mokra metoda rozdziału przy użyciu hydrocyklonów, pozwalająca rozdzielić szlam na frakcję o niskiej zawartości cynku (kierowaną do spiekalni rud) oraz frakcję bogatą w cynk (wykorzystywaną w hucie cynku);

- proces Inmetco, w którym szlamy grudkowane są z reduktorami (np. z koksem), a następnie prażone, w wyniku czego otrzymuje się koncentrat metali ciężkich.

Kolejnym źródłem wtórnym cynku są jego złomy, takie jak blachy, pręty, odpady z przetwórstwa metali kolorowych, złom zbiórkowy dachów i rynien. Osobną kategorię stanowią złomy stopów cynku ze stalą, miedzią czy mosiądzem, o znacznym stopniu trudności recyklingu metali. Szacuje się, że odzysk cynku z jego złomów wynosi ok. 27% i wartość ta stale wzrasta, co związane jest z niższym kosztem pozyskiwania cynku z surowców wtórnych niż pierwotnych [26, 27].

2.2. Miedź

Miedź charakteryzuje się wysoką gęstością, wynoszącą 8920 kg/m³, która pozwala zaliczyć ją do grupy metali ciężkich. W Polsce złoża miedzi o znaczeniu krajowym występują w okolicach Sudetów, na obszarze monokliny przedsudeckiej i niecki północnosudeckiej, w tzw. Legnicko-Głogowskim Zagłębiu Miedziowym. Miedź występuje w postaci rudnej bądź nierudnej, jednakże znaczenie dla przemysłu ma jedynie ruda tego pierwiastka. Wyróżnić można również postać rodzimą, jednakże jest ona rzadko spotykana. Do minerałów rudnych (Tabela 2) należą: kowelin (CuS), chalkozyn (Cu₂S), chalkopiryt (CuFeS₂) oraz bornit (Cu₅FeS₄).

Tabela 2. Najważniejsze minerały rudonośne miedzi [29, 30]

Nazwa	Wzór chemiczny	Zabarwienie	Zawartość miedzi [%]
Chalkozyn	Cu ₂ S	ciemnoszare	79,8
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	miedziano-czarne	63,3
Digenit	Cu ₉ S ₅	szaroniebieskie	78,1
Kowelin	CuS	niebieskie	66,5
Chalkopiryt	CuFeS ₂	mosiężno-żółte	34,6

Według raportu technicznego KGHM z 2013 roku, roczna produkcja miedzi w Polsce wynosi ok. 600 tysięcy ton. Szacowane zasoby naturalne miedzi pozwolą na utrzymanie takiego poziomu produkcji przez najbliższe 30 – 40 lat [31]. Wydobytą rudę przetwarza się w większości hydrometalurgicznie poprzez ługowanie (chlorkiem miedzi) i następnie wydzielenie czystego surowca na drodze elektrolitycznej. Alternatywę stanowi metoda pirometalurgiczna, w której ruda lub uzyskany z rudy ubogiej na skutek flotacji koncentrat

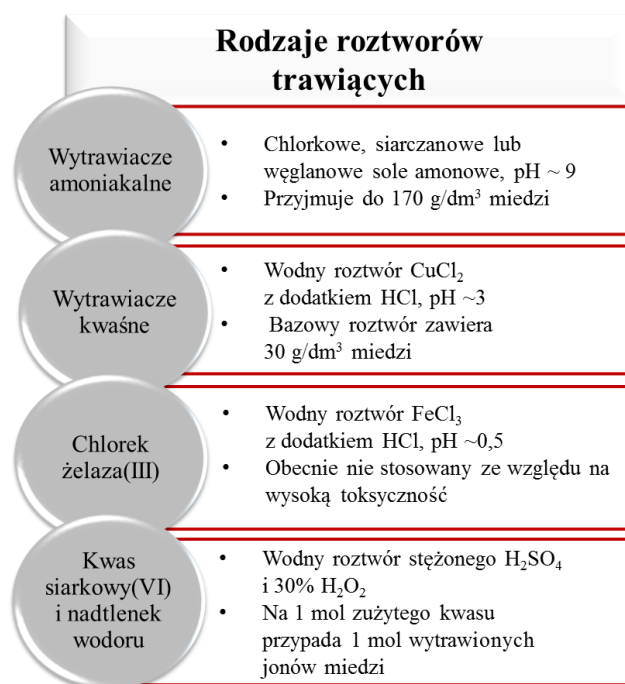
kierowany jest do pieców hutniczych. Wynikiem tego zabiegu jest otrzymanie kamienia miedziowego, z którego odlewa się anody poddawane następnie elektorafinacji [32 – 34].

Kolejną właściwością fizyczną miedzi jest bardzo dobra przewodność elektryczna, warunkująca szerokie zastosowanie w produkcji przewodów, drutów, elektromagnesów, układów scalonych, płytek drukowanych, radiatorów, wymienników ciepła, lamp elektronowych, monitorów czy falowodów promieniowania mikrofalowego. Właściwość ta wykorzystywana jest również do wytwarzania piorunochronów. Miedź jest metalem wszechobecnym w przemyśle. Jest niezbędna do budowy infrastruktury elektrycznej, w telekomunikacji, w marynistyce oraz do budowy zespołów elektronicznych maszyn transportowych. Instalacje wodociągowe lub elementy często będące w użyciu, jak np. klamki, dzięki miedzi zyskują dodatkowo właściwości biostatyczne. Ponieważ miedź jest metalem stosunkowo miękkim, często stosuje się ją w postaci stopów: wspomnianego już mosiądzu, stopów z aluminium lub brązu – stopu miedzi z 10– 20% dodatkiem cyny, cynku i molibdenu. Stopy miedzi znajdują zastosowanie w zdobnictwie oraz wykonuje się z nich elementy precyzyjne [35, 36].

Pomimo powszechnego zastosowania miedzi, nie jest ona pierwiastkiem obojętnym dla organizmów żywych. Miedź należy do pierwiastków o bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia. Chociaż w normalnych stężeniach działa stymulująco na wzrost roślin, jej nadmiar jest dla nich toksyczny. Podobnie jak cynk, miedź hamuje rozwój mikroorganizmów glebowych, a w przypadku organizmów ludzkich może wywoływać zatrucia zarówno ostre, jak i przewlekłe. Objawami ostrego zatrucia związkami miedzi są: bóle żołądka, podrażnienia śluzówki nosa, jamy ustnej i rogówki oka oraz bóle głowy. Woda przeznaczona do spożycia musi zawierać mniej niż 2 mg/dm^3 miedzi, w glebach zawartość miedzi nie może natomiast przekroczyć 320 mg/kg . Za toksyczność miedzi odpowiada jon miedziowy Cu^{2+} oraz zjonizowane wodorotlenki CuOH^+ i $(\text{Cu}_2\text{OH}_2)^{2+}$ [10]. Dodatkowymi czynnikami, które zwiększają toksyczność jest niskie pH wody oraz brak czynników kompleksujących jony miedzi. Głównym źródłem miedzi w wodzie są odpady elektroniczne. Szacuje się, że rokrocznie wytwarzane jest ok 50 milionów ton tychże odpadów, z czego ok. 20% stanowi miedź. Wiąże się to ze wzrostem znaczenia recyklingu śmieci elektronicznych oraz koniecznością takiego projektowania urządzeń, by maksymalnie wydłużyć czas życia produktu i umożliwić jak najpełniejszy demontaż i odzysk po skończonej eksploatacji. Dotyczy to również obwodów drukowanych, które zawierają do 27% wagowych miedzi jako materiału przewodzącego. Powszechność zastosowań płytek

obwodów drukowanych jest tak wielka, że popyt na folię miedzianą wykorzystywaną do produkcji tych układów wynosi ponad 500 tysięcy ton rocznie.

Procesem w produkcji płytek obwodów drukowanych, który przyczynia się do wytwarzania największej ilości odpadów, jest wytrawianie. Polega ono na chemicznym usunięciu części folii miedzianej, w celu uzyskania na płytce odpowiedniego wzoru przewodzenia energii elektrycznej [37 – 40]. Wytrawianie może odbywać się pod wpływem różnych roztworów trawiących (Rys.2).

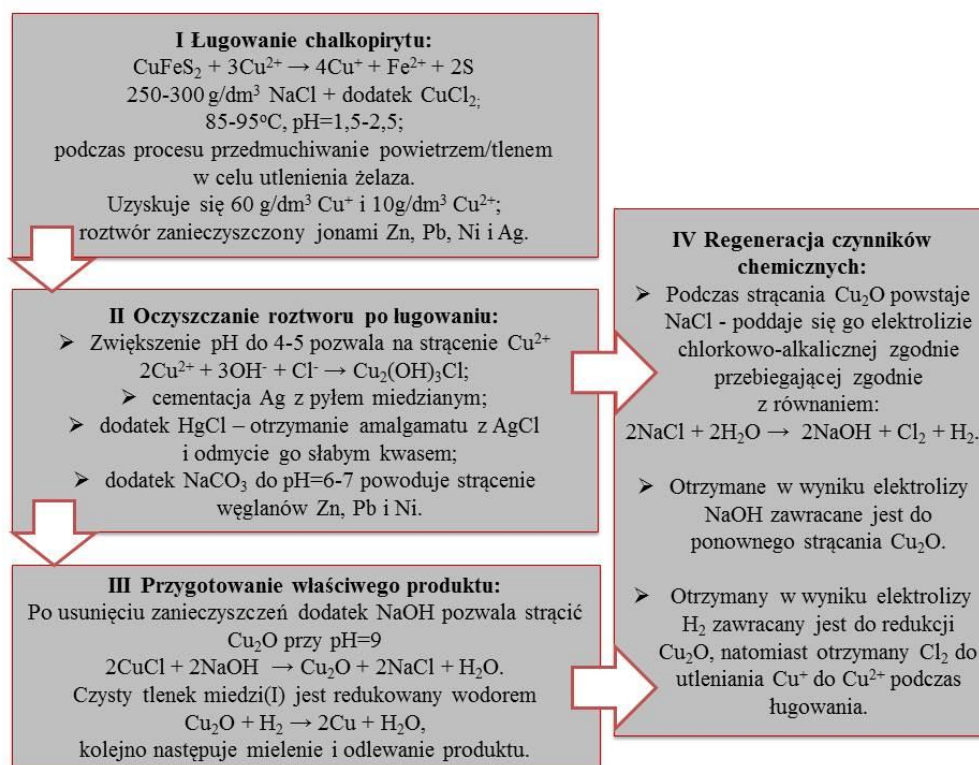


Rys. 2. Roztwory stosowane w wytrawianiu płytek obwodów drukowanych [38]

Odpadowy roztwór wodny pozostały po procesie wytrawiania płytek obwodów drukowanych, poddawany jest oczyszczaniu i regeneracji. Umożliwia to jego zawrócenie do procesu. Miedź z roztworów potrawiennych wydzielana jest na wiele różnych sposobów, np. poprzez wymianę jonową, elektrowydzielanie lub dzięki ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Ze względu na bezpieczeństwo środowiska naturalnego, wody odpadowe pozostałe po procesach wytrawiania muszą być bezwzględnie uzdatniane [41 – 44].

Jedną z proponowanych metod postępowania ze zużytymi płytkami obwodów drukowanych jest poddanie ich wstępnej pirolizie (300°C), kruszeniu i przemywaniu wodą, a następnie ługowaniu (4 M HNO₃ w 90°C przez 60 minut). Skutkuje to całkowitym rozpuszczeniem miedzi oraz innych metali (100% Fe, 100% Pb, 57,5% Ni). Dalszy odzysk odbywać się może np. za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej [40].

Nie tylko wytrawianie płytek obwodów drukowanych jest źródłem szkodliwych odpadów wodnych. Innym rodzajem wód procesowych są roztwory po ługowaniu ubogich złóż mineralnych lub koncentratów w procesach hydrometalurgicznych. Spośród wielu metod ługowania warto wyróżnić ługowanie chlorkowe. Roztwory chlorku miedzi(II) oraz chlorku żelaza(III) są szeroko stosowane do ługowania miedzi z jej złóż siarkowych. Zastosowanie tych czynników pozwala na osiągnięcie wysokiej rozpuszczalności jonów metalu w wodzie, zwiększa potencjał redoks, przyspiesza proces ługowania oraz powstawanie siarki elementarnej [33]. Jony miedzi pozostają w roztworze po ługowaniu w postaci kompleksów chlorkowych i mogą być z niego wydzielone przy pomocy ekstrakcji rozpuszczalnikowej, co prowadzi do uzyskania miedzi o wysokiej czystości [41]. Wśród procesów opartych na kwaśnym ługowaniu chlorkowym można wymienić m.in. CYMET (1,8 M FeCl₃, 1,1 M CuCl₂, 3,94 M NaCl), Duval CLEAR (ługowanie dwustopniowe, 0,15M CuCl₂, 0,02 M FeCl₃, 1,4 M NaCl, 0,6M KCl), Intec (0,47 M Cu(II), 4,9 M NaCl, 0,27 M NaBr) czy Outotec Hydrocopper (0,3 M CuCl₂, 4,8 M NaCl) [46 – 49]. Na rysunku 3 przedstawiono schemat procesu hydrometalurgicznego HydroCopper™, opatentowanego przez Hyvärinena i Hämäläinena w 1999 [45, 49].



Rys. 3. Schemat procesu HydroCopper™ (opracowanie własne na podstawie [42, 47])

Jedną z popularnych metod regeneracji roztworów potrawiennych jest ekstrakcja rozpuszczalnikowa [43, 46]. Do komercyjnych ekstrahentów organicznych obecnych na rynku należą pochodne hydroksyoksymów oraz ich mieszaniny, np. produkty firmy BASF: LIX 984N, LIX 54, LIX 84-I, LIX 612N-LV, XI-04003. Możliwość zastosowania tych ekstrahentów jest jednak ograniczona selektywnością wobec jonów Cu(II) w obecności jonów innych metali, takich jak Fe(III) lub Zn(II). W niektórych przypadkach selektywność uzależniona jest od pH roztworu po ługowaniu [46, 48, 50].

2.3. Żelazo

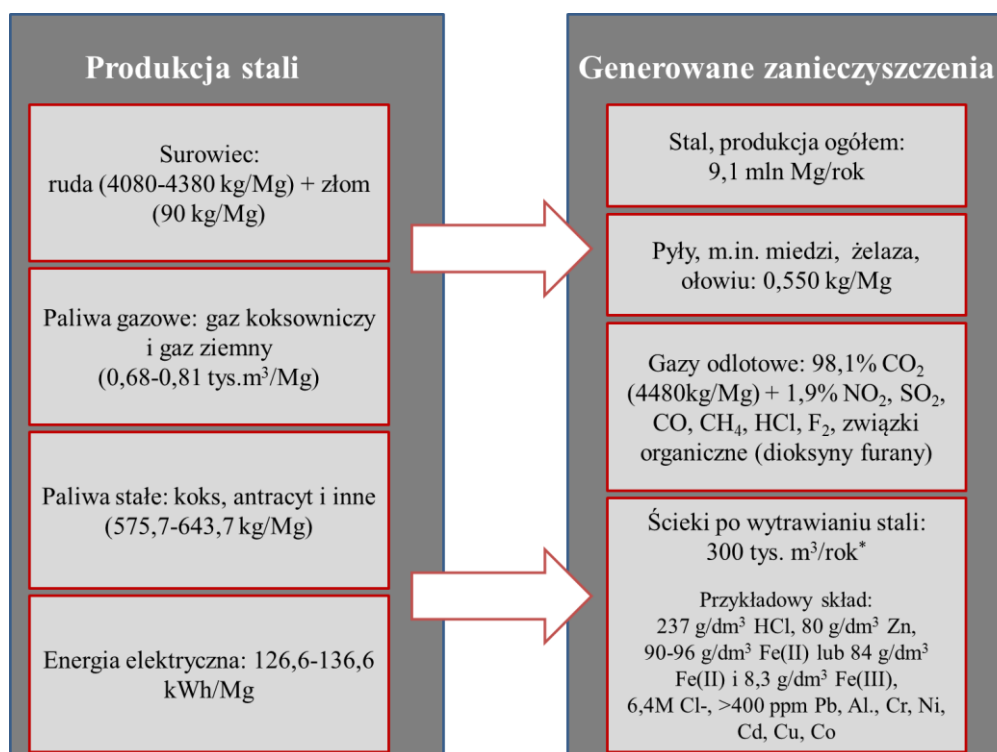
Żelazo zajmuje czwarte miejsce wśród pierwiastków względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej i drugie miejsce wśród metali. Jego obecność stwierdzono zarówno w jądrze ziemskim, jak i w materiale skalistym pozyskanym z kosmosu. Żelazo posiada 25 izotopów oraz 4 odmiany alotropowe.

Do minerałów pod postacią których występuje żelazo należą m.in. [51 – 53]:

- hematyt (Fe_2O_3) – minerał o zawartości żelaza do 70%, wykorzystywany głównie w jubilerstwie, wydobywany na południu Polski;
- magnetyt (Fe_3O_4) – tlenek żelaza(III) z grupy spineli o właściwościach magnetycznych i zawartości żelaza 72,4%, wydobywany na Dolnym Śląsku i Suwalszczyźnie;
- syderyt (FeCO_3) – mimo niskiej zawartości metalu (47,98%) wykorzystywany jest głównie do otrzymywania żelaza; wydobywany w Częstochowskim Obszarze Rudonośnym;
- limonit (FeCO_3) – inaczej żelaziak brunatny, jest to uboga i pospolita ruda żelaza, wykorzystywana głównie jako kruszywo w budownictwie oraz do produkcji pigmentów, w Polsce wydobywany w Częstochowskim Obszarze Rudonośnym;
- goethyt ($\text{FeO}(\text{OH})$) – składnik limonitu i produkt jego dehydratacji wykorzystywany jako surowiec do pozyskiwania żelaza, pospolita ruda występująca na Dolnym Śląsku, w Górach Świętokrzyskich i w Częstochowskim Obszarze Rudonośnym;
- piryt (FeS_2) – bardzo powszechny minerał obecny we wszystkich typach skał, zawiera do 45% żelaza, w procesie spalania pirytu pozyskuje się surówkę żelaza Fe_2O_3 ;
- arsenopiryt (FeAsS) – szeroko rozpowszechniony minerał wykorzystywany do otrzymywania arsenu (46% As), wydobywany na Dolnym Śląsku.

Bardzo rzadko natrafia się również na żelazo w postaci rodzimej, np. w skałach bazaltowych lub meteoroidach, o wartości głównie kolekcjonerskiej.

Żelazo najczęściej stosowane jest w hutnictwie do produkcji stali. W 2018 roku światowa produkcja stali wyniosła ponad 1 808 mln ton [53]. Stal to powszechnie i szeroko stosowany stop żelaza z węglem lub innymi pierwiastkami. Zawartość węgla w stali nie przekracza 2%, co odróżnia stal od żeliwa. Im większa jest zawartość węgla, tym większy udział węgliku żelaza Fe_3C w stali i tym samym zwiększona jej twardość. Dodatki innych pierwiastków takich jak nikiel, chrom, mangan, molibden, tytan, niob, aluminium, miedź czy azot mają na celu zwiększenie hartowności stali oraz jej wytrzymałości [54]. Hutnictwo żelaza przyczynia się do emisji wielu zanieczyszczeń pyłowo-gazowych, w tym do zwiększenia emisji CO_2 . Do innych gazowych produktów działalności hut zalicza się NO_2 , SO_2 , CO, dioksyny oraz furany. Są to głównie produkty pochodzące z procesu spiekania rud, produkcji surówki żelaza i walcowania stali. Oprócz produktów gazowych i pyłowych do środowiska uwalniane są również zawierające metale ciężkie ścieki, szczególnie groźne dla organizmów wodnych formie. Problemem, z jakimi mierzy hutnictwo metali żelaznych jest zastąpienie materiału opałowego (koks) innym źródłem energii, które przyczyni się do zmniejszenia podaży tlenków węgla. Oprócz tego istotne jest wydłużenie czasu życia przedmiotów wykonanych ze stali, co sprzyja obniżeniu produkcji i tym samym przekłada się na niższą emisję szkodliwych związków chemicznych do środowiska. Za przyczyny wysokiej emisji zanieczyszczeń w hutach uważa się złą jakość surowców i zły stan elektrofiltrów [55]. Największy udział w emisji szkodliwych gazów mają spiekalnie, bowiem emitują aż 2/3 stwierdzonych zanieczyszczeń, z czego ok. 98% stanowi CO_2 . W gazach odlotowych znajdują się również metale ciężkie oraz toksyczne związki organiczne, takie jak dioksyny, polichlorowane dibenzofurany i bifenyle. Wyprodukowanie tony ciekłej stali powoduje jednoczesną emisję 550 g pyłów zawierających 0,019 – 1,82 g miedzi i 3,4 g cynku (Rys. 4). Spiekalnie wytwarzają ponadto 0,22 m³ ścieków (w przeliczeniu na 1 tonę ciekłej stali), stalownie konwertorowe – aż 0,53 m³ na tonę. Dodatkowy problem stanowią wody drenażowe, odcieki i wody pochodzące ze szlamów, które przedostają się do gleby i powodują jej kontaminację [56].



Rys. 4. Produkcja stali w Polsce i generowane przez nią zanieczyszczenia, opracowanie własne na podstawie [53, 56 – 57], symbolem „*” oznaczono dane dla Unii Europejskiej

Innymi procesami, jakim poddaje się gotową stal, jest obróbka końcowa, która obejmuje walcowanie na gorąco, wyżarzanie i kucie. Procesy te prowadzone są w temperaturze powyżej 800°C i w obecności powietrza, co sprzyja powstawaniu tlenków metali (FeO, Cr₂O₃, MnO) na powierzchni stali [58]. Nim stal zostanie poddana następnemu procesowi, jakim jest cynkowanie ogniowe, konieczne jest oczyszczenie jej powierzchni z rdzy poprzez wytrawiania kwasem. W tym celu przygotowuje się kąpiele wytrawiające, których głównym składnikiem jest kwas: siarkowy(VI), chlorowodorowy lub mieszanina kwasu azotowego(V) i fluorowodorowego (Tabela 3). W latach 60-tych XX wieku przemysłowe wytrawianie kwasem siarkowym(VI) zostało ograniczone na rzecz pozostałych metod [59]. Rocznie powstaje w ten sposób ok. 5,3 mld litrów odpadowych wód procesowych, które muszą zostać zneutralizowane [60].

Tabela 3. Charakterystyka składów cieczy przemysłowych związanych z procesem trawienia stali [61- 64]

Kąpiel trawiąca przed procesem	Kąpiel trawiąca po procesie	Woda płuczająca po procesie
60-180 g/dm ³ HNO ₃ 10-80 g/dm ³ HF	60-180 g/dm ³ HNO ₃	2 g/dm ³ HNO ₃
	10-80 g/dm ³ HF	1 g/dm ³ HF
150-200 g/dm ³ HCl	35-45 g/dm ³ Fe	1 g/dm ³ Fe
	5-20 g/dm ³ Cr	0,14 g/dm ³ Cr
	3-6 g/dm ³ Ni	0,07 g/dm ³ Ni
	52 g/dm ³ HCl	
	160 g/dm ³ Fe	7,28 g/dm ³ Fe
	56 g/dm ³ Cr	0,01 g/dm ³ Cr
	102 g/dm ³ Ni	0,71 g/dm ³ Zn
6,3 g/dm ³ Zn		
	47 g/dm ³ Cu	

Istnieje wiele metod uzdatniania wód odpadowych po procesach wytrawiania stali.

Do najważniejszych z nich należą:

- neutralizacja kwasu i strącanie wodorotlenków metali przy pomocy m.in. NaOH, Na₂CO₃, CaCO₃ [60, 61, 65];
- odparowanie kwasów (HF, HNO₃) przy jednoczesnym strąceniu nierozpuszczalnych soli metali, poprzez zmieszanie zużytej kąpieli trawiennej z 50 – 60% H₂SO₄ w temperaturze 80 – 90°C (np. Outokumpu Pickling Acid Recovery) [58, 59, 61, 65];
- pirohydroлиза FeF lub FeCl₃ – rozkład z utworzeniem Fe₂O₃ oraz gazowego HF lub HCl w temperaturze powyżej 400°C, stosowane np. w procesie PYROMARS [61, 65];
- dializa i elektrodializa – odzysk zużytych kwasów trawiących oraz jonów metali (Zn, Cu, Cd, Ni) rozpuszczonych w zużytym roztworze trawiącym; uznana za najbardziej ekologiczną z metod uzdatniania, jednakże jej wydajność wobec odzysku kwasów i jonów metali nie przekracza 90% [61, 65];
- wymiana jonowa na żywicach anionowych – odzysk żelaza w formie kationowej lub chlorokompleksów (żywica anionowa makroporowata Lewatit® MonoPlus 500 lub Lewatit® MonoPlus M504), ograniczony maksymalnym dopuszczalnym stężeniem (5 g/dm³ dla Fe i 1 g/dm³ dla Zn) [55, 61, 65];
- ekstrakcja rozpuszczalnikowa (klasyczna lub membranowa) – metoda pozwalająca na selektywny odzysk cynku przy współobecnym żelazie, nawet z roztworów stężonych; do popularnych ekstrahentów przemysłowych należą m.in.: Cyanex 923, TBP, Alamine 336, DEHPA, Cyanex 921 [60, 61, 63 – 66].

3. Charakterystyka metod wydzielania metali

W poprzednim rozdziale wymieniono podstawowe metody wydzielania metali, które można podzielić na pirometalurgiczne oraz hydrometalurgiczne. Wybór metody pozyskania metalu ze źródeł naturalnych lub odpadowych uzależniony jest od charakterystyki samego źródła. W przypadku rud podyktowane jest to formą, w jakiej występuje dany pierwiastek, rodzajem tworzonej soli i obecnością współtowarzyszących mu zanieczyszczeń. Podobnie w przypadku elektrośmieci, należy wziąć pod uwagę obecność tworzyw sztucznych, innych metali oraz ich stopów. Ze względów ekonomicznych duże znaczenie podczas wydzielania metali ma zawartość poszukiwanego pierwiastka. Mówi się w tym przypadku o rudach bogatych i ubogich oraz o procentowej zawartości metali w odpadach stałych i ciekłych.

Niezależnie od wybranej metody wydzielania, początkowy etap przetwarzania rudy rozpoczyna się od wzbogacania rozdrobnionego surowca. Można wymienić tu procesy takie jak kruszenie, mielenie oraz przesiewanie surowca. Metoda wzbogacania uzależniona jest od właściwości fizycznych materiału, takich jak gęstość, rozmiar uzyskanych cząstek, ich właściwości magnetyczne oraz charakterystyka powierzchni. Pozwala to na koncentrację pożądanej rudy z wykorzystaniem separacji magnetycznej, flotacji lub ługowania. Uzyskane koncentraty stanowią często roztwór polimetaliczny i mogą zostać wzbogacone o odpady z poprzednich procesów. Pozwala to na wyodrębnienie produktu wtórnego z rudy pierwotnej. Dalsze przetwarzanie koncentratu wiąże się z rodzajem wybranego procesu wyodrębniania metalu [67, 68].

W przypadku elektrośmieci kwestia recyklingu i przetwarzania zawartych w nich metali jest bardziej skomplikowana. Powodem jest łączenie innych materiałów z elementami metalowymi. Przetransportowany do miejsca recyklingu złom elektroniczny poddaje się demontażowi i wstępnemu rozdrabnianiu na kawałki o wielkości do 100 mm. Ułatwia to skuteczną separację materiałów na szkło, tworzywa sztuczne i elementy metalowe. W kolejnym etapie żelazo i stal oddzielane są ze strumienia odpadów za pomocą magnesu i kierowane do sprzedaży jako produkty recyklingu. Dalsza obróbka mechaniczna pozwala na wydzielenie innych metali: aluminium, miedzi i pozostałych. Szkło i tworzywa sztuczne oddzielane są flotacyjnie. Duże znaczenie ma ręczne sortowanie materiału, poprawiające czystość strumienia odpadów. Oddzielone metale kierowane są do dalszej obróbki w procesach pirometalurgicznych, hydrometalurgicznych lub biometalurgicznych [69 – 71]. Z kolei roztwory wodne stanowiące odpady przemysłowe poddawane są takim operacjom jak neutralizacja pH, napowietrzanie, krystalizacja, sedymentacja, flokulacja czy strącanie.

Sposób przygotowania ścieków zależy od ich charakterystyki oraz obranej drogi wydzielenia metalu (np. poprzez elektrolizę, ekstrakcję, wytrącanie w postaci nierozpuszczalnego związku) [72].

3.1. Pirometalurgia

Pirometalurgia obejmuje procesy związane z obróbką termiczną surowca w celu wywołania w nim reakcji chemicznych bądź przemian fizycznych. Procesy te wymagają wkładu energetycznego, który uzyskuje się w wyniku spalania lub dostarczenia energii elektrycznej. Tylko nieliczne z procesów, takie jak przetwarzanie niektórych rud siarczanowych, mają charakter autogeniczny i wykorzystują egzotermiczność procesów ich spalania. Wśród procesów pirometalurgicznych wyróżnić można [73]:

- kalcynację – ogrzewanie rudy od 550 do 1150°C w kalcynatorze, w obecności powietrza lub tlenu;
- prażenie – typowe dla rud siarczkowych (sfaleryt, chalkozyn) ogrzewanie do wysokiej temperatury wcześniej oczyszczonego koncentratu (np. poprzez flotację pianową) przy pomocy rozgrzanego powietrza;
- wytapianie – zmieszanie rudy z reduktorem (np. koks) i ogrzanie powyżej temperatury topnienia wybranego metalu.

Końcowemu oczyszczeniu metalu służy rafinacja. Obejmuje ona procesy wielokrotnego wytapiania i krzepnięcia, filtracji lub oczyszczania na drodze elektrolitycznej. Do wad technik pirometalurgicznych należą duże koszty energetyczne wynikające z wysokich temperatur procesów oraz emisja znacznej ilości gazów odlotowych. Ponadto metody pirometalurgiczne są nieopłacalne ekonomicznie podczas przetwarzania rud ubogich oraz źródeł odpadowych [73, 74].

3.2. Hydrometalurgia

Istotą hydrometalurgii są procesy chemiczne przebiegające w roztworach wodnych, mające na celu wydobycie metali z rud, koncentratów lub odpadów. Temperatury procesów zwykle nie przekraczają 100°C. Techniki hydrometalurgiczne są szczególnie istotne, jeśli bierze się pod uwagę rosnące zapotrzebowanie przemysłu na metale przy jednoczesnym

kurczeniu się zasobów naturalnych. Za zastosowaniem technik hydrometalurgicznych przemawiają zatem zarówno względy ekonomiczne, jak i troska o środowisko naturalne. W porównaniu z procesami pirometalurgicznymi, hydrometalurgię cechują niższe koszty produkcji oraz możliwość przetwarzania surowców ubogich, jak również pozyskiwania metali ze źródeł odpadowych. W procesach hydrometalurgicznych pozyskuje się głównie nikiel, cynk, miedź i glin, lecz również złoto i platynowce. Przetwarzane są rudy o złożonym składzie, z których uzyskuje się roztwory polimetaliczne, jak również rudy w wysokim stopniu zanieczyszczone związkami żelaza [67, 68, 75].

Procesy hydrometalurgiczne składają się z kilku etapów: obróbki wstępnej, ługowania, wydzielania osadu, selektywnego rozdziału oraz wydzielania czystego metalu. Kluczowymi etapami procesów hydrometalurgicznych są ługowanie oraz selektywny rozdział [68].

3.2.1. Ługowanie

Rola ługowania polega na przeprowadzeniu nierozpuszczalnych w wodzie związków metali z rozdrobnionego surowca do roztworu. Dzieje się to poprzez wymywanie fizyczne lub chemiczne roztwarzanie związków. Produktem procesu ługowania jest wodny roztwór polimetaliczny. Rodzaj zastosowanego czynnika ługującego zależy od użytego surowca. Istotne jest, by jak najwięcej zanieczyszczeń pozostało w fazie stałej. Jeśli surowiec pozostaje w złożu na miejscu, mamy do czynienia ze złożami pozabilansowymi, hałdami lub zwałowiskami, natomiast poza złożem ługuje się zwykle rudy ubogie oraz koncentraty. Obecnie duże znaczenie ma ługowanie roztworami chlorkowymi, ze względu na lepszą rozpuszczalność soli chlorkowych w porównaniu do soli siarczanowych, łatwiejsze usuwanie żelaza(III) z roztworów, możliwość łatwego odzysku metali współtowarzyszących (np. metali szlachetnych). Ponadto, wymienione zalety wiążą się z obniżeniem kosztów procesu ługowania [47, 68, 76].

3.2.2. Ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa jest popularną techniką rozdziału stosowaną w chemii organicznej i nieorganicznej, w chemii analitycznej, w przemyśle farmaceutycznym, biochemicznym i w procesach przetwarzania odpadów. Jest również jedną

z najpopularniejszych metod selektywnego rozdziału, wykorzystywaną w procesach hydrometalurgicznych. Stosowanie ekstrakcji podyktowane jest potrzebą lepszego wykorzystania i przerobu rud ubogich, koniecznością eksploatacji złóż wielopierwiastkowych oraz wykorzystaniem źródeł odpadowych. Ideą procesu jest utworzenie związku kompleksowego między jonami metalu a cząsteczkami ekstrahenta, który jest nierozpuszczalny w fazie wodnej, natomiast dobrze rozpuszczalny w fazie organicznej. Jony metalu, dostarczane wraz z naładowaną fazą wodną, tworzą związek kompleksowy z ekstrahentem znajdującym się w fazie organicznej, co prowadzi do powstania ekstraktu. Oczyszczona z jonów metalu faza wodna nazywana jest rafinatem (Rys. 5).



Rys. 5. Schemat ideowy ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Do zajścia ekstrakcji konieczna jest lepsza rozpuszczalność powstającego kompleksu metal-ligand w fazie organicznej, niż w fazie wodnej [77 – 80]. Naładowana faza organiczna kierowana jest następnie do reekstrakcji. Podczas reekstrakcji kompleks metal-ligand ulega dekompozycji, a jony metalu transportowane są do odbierającej fazy wodnej.

Proces ekstrakcji powinien spełniać następujące warunki:

- przebiegać w niskiej temperaturze, ze względu na zastosowanie rozpuszczalników organicznych o określonej lotności;
- fazy wodna i organiczna nie mogą się ze sobą mieszać;
- hydrofobowy ekstrahent powinien być selektywny względem wybranego metalu;
- kompleks jonów metalu z ekstrahentem musi być lepiej rozpuszczalny w fazie organicznej niż w fazie wodnej;
- powierzchnia wymiany masy, sprzyjająca transportowi międzyfazowemu, powinna być jak największa.

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa uzależniona jest ponadto od szeregu czynników. Pierwszym z nich jest rodzaj ekstrahenta organicznego lub mieszaniny ekstrahentów. W niektórych

przypadkach rolę ekstrahenta przejmują rozpuszczalniki posiadające atomy donorowe. Właściwości ekstrakcyjne ekstrahentów odgrywają kluczową rolę w selektywnej separacji jonów metali z roztworów rozcieńczonych. Ostatnie dziesięciolecia były okresem szczególnego poszukiwania wyspecjalizowanych ekstrahentów organicznych. Jednym z osiągnięć było odkrycie makrocyclicznych eterów koronowych, zdolnych do selektywnego wiązania metali ziem rzadkich [80 – 82]. Ponieważ ekstrahent wymaga rozpuszczenia w rozpuszczalniku organicznym, oddziaływania pomiędzy ekstrahentem a rozpuszczalnikiem stanowią kolejny czynnik wpływający na przebieg ekstrakcji. Obojętne rozpuszczalniki, takie jak heksan, oddziałują wykorzystując wnęki w strukturze makrocyclicznych ekstrahentów. Inne zdolne są do oddziaływań dipol-dipol lub poprzez wiązania wodorowe. Rozpuszczalnik ma wpływ nie tylko na energię solwatacji kompleksu ekstrahent-jony metalu, lecz również na współczynniki podziału i dyfuzji. Związane jest to z parametrami polarności i lepkości, charakterystycznymi dla danego rozpuszczalnika. Ponieważ podczas ekstrakcji substancja zateżana rozpuszczona jest w fazie wodnej, nie można zapomnieć o interakcjach z cząsteczkami wody [80, 83]. Ekstrahowana substancja, przechodząc do fazy organicznej, musi być elektrycznie obojętna. Wiąże się w tym celu z przeciwnie naładowanymi jonami znajdującymi się w roztworze wodnym, których wpływ na wydajność ekstrakcji musi zostać uwzględniony. Jony charakteryzowane są przez energię hydratacji. Im łatwiejsza jest dehydratacja jonu, tym większa jest jego dostępność do tworzenia kompleksu. Wpływając na postać obojętnego kompleksu substancji ekstrahowanej, jony te mają również wpływ na wydajność ekstrakcji i jej selektywność [80, 84 – 86]. Od charakteru, ułożenia i wzajemnego powiązania atomów koordynujących względem jonu centralnego zależy termodynamiczna trwałość kompleksu. O trwałości związku kompleksowego decydują takie czynniki jak liczba jonów centralnych, stopień utlenienia jonu centralnego, efekt donor – akceptor oraz sposób koordynowania jonu centralnego przez ligand (ligandy pierścieniowe, ligandy mono- i polidentne). Osobną kwestię stanowi podział sfery koordynacyjnej na zewnętrzną i wewnętrzną oraz wynikające z tego różnice w energiach solwatacji. Należy wspomnieć również o kinetycznej trwałości kompleksu związanej z podatnością na wymianę ligandów w zewnętrznej sferze koordynacyjnej [80, 87, 88]. W przypadku kompleksów o charakterze hydrofobowym duże znaczenie ma również temperatura ekstrakcji. Podczas transportu kompleksu do fazy organicznej zachodzą znaczne zmiany entalpii, wynikające z procesów solwatacyjnych. Wzrost temperatury układu powoduje zwiększenie współczynnika podziału, promując tym samym przeniesienie kompleksu do fazy organicznej. Czynnikiem, którego nie można pominąć jest zdolność ekstrahentów do dekompozycji

powstałych kompleksów, czyli ulegania reekstrakcji pod wpływem kontaktu z fazą odbierającą. Jest to istotne podczas projektowania technologicznego procesu ekstrakcji, szczególnie, gdy początkowe roztwory wodne zawierają usuwany składnik w dużym stężeniu. Ostatnią kwestią jest skład fazy wodnej, z której odbywa się transport kompleksu do fazy organicznej. Faza wodna charakteryzowana jest przez parametry aktywności i siły jonowej. Współczynnik podziału wzrasta wraz ze wzrostem siły jonowej w roztworze wodnym. Wynika to z efektu wysalania, opierającego się na zmniejszeniu ilości cząsteczek wody zdolnych do hydratacji kompleksu [80, 89 – 92].

Ponieważ ekstrakcja rozpuszczalnikowa jest procesem bazującym na różnicach rozpuszczalności związków pomiędzy dwoma niemieszającymi się fazami, podstawowym prawem ją opisującym jest prawo podziału Nernsta. Określa ono sposób podziału substancji pomiędzy fazami biorącymi udział w ekstrakcji. Prawo to mówi, że stosunek stężeń substancji rozpuszczonych w dwóch niemieszających się ze sobą cieczach jest wielkością stałą przy stałej wartości temperatury i ciśnienia. Zgodnie z prawem podziału Nernsta do opisu ekstrakcji można wykorzystać wielkość nazywaną stałą podziału. Stałą podziału $K_{D,A}$ wyraża się za pomocą równania:

$$K_{D,A} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (1)$$

W równaniu tym:

$[A]_{org}$ – całkowite stężenie wszystkich form substancji A w fazie organicznej,

$[A]_{aq}$ – całkowite stężenie wszystkich form substancji A w fazie wodnej.

Stała podziału $K_{D,A}$ ma zastosowanie tylko w przypadku substancji rozcieńczonej, która jest rozpuszczona w identycznej postaci zarówno w fazie wodnej, jak i w fazie organicznej. W przypadku substancji stężonych, wartość stężenia we wzorze na stałą podziału zastępuje się aktywnością. Ponieważ substancja ekstrahowana może ulegać różnym przemianom chemicznym (np. solwatacji, asocjacji, reakcjom chemicznym), określenie jej stężenia w fazie wodnej i organicznej może narażać na pewne trudności. W związku z tym wprowadzono nową wielkość zwaną współczynnikiem podziału D . Współczynnik podziału D pozwala na zastosowanie do obliczeń sumy stężeń wszystkich form, w jakich występuje badana substancja. Wyraża się go wzorem:

$$D = \frac{\sum[A]_{org}}{\sum[A]_{aq}} \quad (2)$$

gdzie:

$\sum[A]_{org}$ – suma stężeń wszystkich form, w jakich substancja A występuje w fazie organicznej;

$\sum[A]_{aq}$ – suma stężeń wszystkich form, w jakich substancja A występuje w fazie wodnej.

Rozróżnienie pomiędzy stałą podziału a współczynnikiem podziału jest bardzo istotne. Pierwsza z tych wielkości opisuje stałą wartość podziału substancji A pomiędzy dwie niemieszające się fazy, druga z kolei dopuszcza zachodzenie przemian chemicznych, jakim substancja A może ulegać podczas ekstrakcji.

Innym parametrem jest procent ekstrakcji. Wielkość ta mówi o procentowej zawartości substancji, która podczas pojedynczego procesu przeszła do fazy organicznej. Procent ekstrakcji może zostać zapisany przy pomocy wzoru:

$$\%E = \frac{m_{org}}{m_{aq}} \times 100 \quad (3)$$

gdzie:

m_{org} – masa substancji, jaka przeszła do fazy organicznej z fazy wodnej,

m_{aq} – początkowa masa substancji w fazie wodnej.

Równanie to można zapisać również w postaci uwzględniającej współczynnik podziału D_A , przybiera ono wtedy postać:

$$\%E = \frac{D_A}{D_A + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100 \quad (4)$$

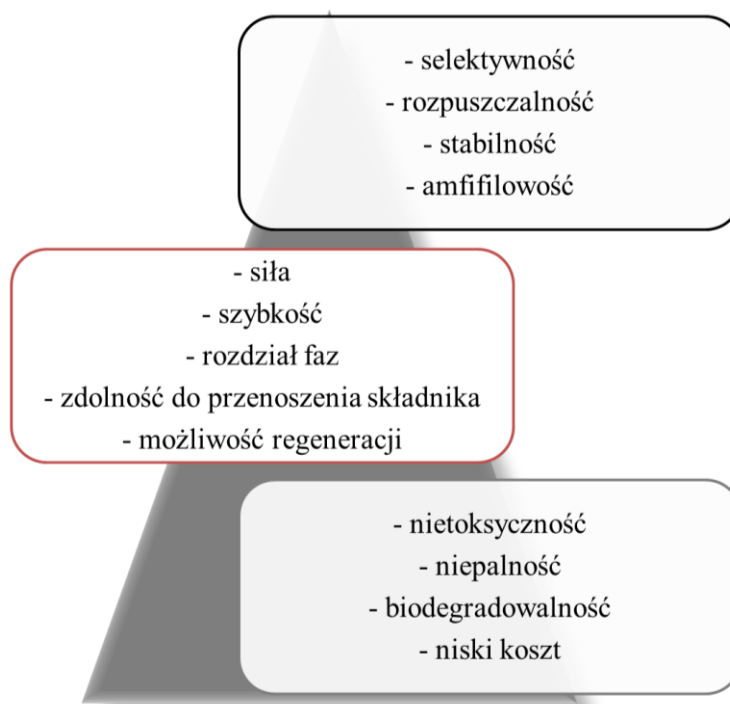
gdzie:

V_{aq} – objętość fazy wodnej,

V_o – objętość fazy organicznej [80, 89, 93].

3.2.2.1. Charakterystyka idealnego ekstrahenta oraz podział ekstrahentów organicznych

Za skuteczność i wydajność procesów ekstrakcyjnych odpowiada skład fazy organicznej, a w szczególności rodzaj użytego ekstrahenta. Ekstrahentami organicznymi nazywane są związki charakteryzujące się zdolnością do kompleksowania jonów metali z roztworów wodnych. Warunki prowadzenia ekstrakcji wymagają, by związki te miały charakter amfifilowy. Obecność ugrupowania hydrofilowego pozwala na kompleksowanie jonów metali w fazie wodnej, natomiast ugrupowanie hydrofobowe zapewnia jednocześnie rozpuszczalność związku w fazie organicznej. Istotny jest również zastosowany rozpuszczalnik, który musi wykazywać się najmniejszą toksycznością i mieszalnością z fazą wodną [94]. Ekstrahent idealny powinien wykazywać się wysoką selektywnością wobec wybranych jonów metalu i zdolnością do przenoszenia ich do fazy organicznej [89]. Powinien umożliwić przeniesienie jonów metalu z naładowanej fazy organicznej do innej fazy wodnej w procesie reekstrakcji i być zdolnym do wielokrotnego ponownego wykorzystania po regeneracji. Wymagana jest bardzo dobra rozpuszczalność w rozpuszczalniku organicznym, przy jednoczesnej niskiej rozpuszczalności w wodzie. Cechy ekstrahenta idealnego zostały przedstawione na rysunku 6.



Rys. 6. Cechy dobrego ekstrahenta [95 – 97]

W przypadku ekstrahentów amfifilowych ugrupowanie hydrofilowe odpowiada za utworzenie kompleksu z jonami metalu, a ugrupowanie hydrofobowe umożliwia rozpuszczalność w fazie organicznej. Niezwykle istotna jest stabilność związku w warunkach procesu, jak również jego cena, nietoksyczność i możliwość biodegradacji zużytego związku. Oczekiwane jest, że ekstrahent będzie zdolny do kompleksowania jonów metali z wysoką wydajnością i pozwoli osiągnąć jak najlepszą kinetykę ekstrakcji. Jednocześnie pożądane jest, by spełniał swoje zadanie nawet w niskim stężeniu.

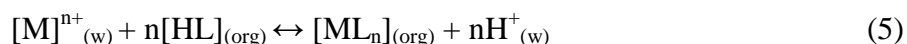
Podstawowy podział ekstrahentów pozwala wyodrębnić spośród nich cztery grupy, różniące się sposobem kompleksowania jonów metali [67]. Klasyfikacja grup wraz z przykładami należących do nich ekstrahentów przedstawiona została na rysunku 7.



Rys. 7. Podział ekstrahentów [67, 89, 90]

Ekstrahenty chelatujące: do grupy tej należą związki posiadające elektronodonorowe atomy tlenu lub azotu, zdolne do tworzenia wiązań koordynacyjnych. Wielofunkcyjny ligand posiadający kilka atomów donorowych zdolny jest do zajęcia kilku miejsc w sferze koordynacyjnej metalu i utworzenia struktury pierścieniowej. Przemysłowe kwasowe ekstrahenty chelatujące to najczęściej mieszaniny hydroksyoksymów. Stosowane są szczególnie do ekstrakcji Cu(II) z kwaśnych roztworów siarczanowych. Do grupy tej należą takie związki jak LIX®84I i LIX®684N-LV, ACORGA P5100, ACORGA P5050, LIX 984, LIX 864, LIX 865. Oprócz wymienionych związków należy wspomnieć również o diketonach, do których należy LIX 54, stosowany do ekstrakcji Cu(II) z roztworów amoniakalnych. W przypadku tej grupy ekstrahentów reakcja kationu metalu $[M]^{n+}_{(w)}$ z kwasowym ekstrahentem $HL_{(org)}$ prowadzi do powstania neutralnego kompleksu, czemu towarzyszy wzrost kwasowości roztworu.

Zachodzącą reakcję można przedstawić za pomocą równania:



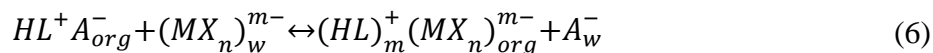
Można zatem stwierdzić, że ekstrakcja przy użyciu tych związków zachodzi na drodze wymiany kationu [98, 99].

Ekstrahenty niechelatuujące: zalicza się do nich ekstrahenty posiadające grupy donorowe zdolne do utraty protonów. W wyniku ekstrakcji następuje wymiana jonów oraz wzrost kwasowości roztworu. Do grupy tej należą takie ekstrahenty jak kwas Versatic 10, znany również jako kwas neodekanowy. Podobnie jak w przypadku ekstrahentów chelatujących, Versatic 10 stosowany jest do ekstrakcji Cu(II) z roztworów siarczanowych. Innym przykładem kwasu o właściwościach ekstrakcyjnych jest MEHPA, stosowany do usuwania Fe(III) z roztworów siarczanowych zawierających Zn(II). Ekstrahenty takie jak DEHPA, CYANEX 272, PC 84 A i CYANEX 302 stosowane są do ekstrakcji Zn(II) z roztworów chlorkowych. Reakcja zachodząca pomiędzy cząsteczkami ekstrahenta HL a jonami metali $[M]^{n+}$ jest analogiczna jak w przypadku ekstrahentów chelatujących (równanie 5) i właściwa dla wszystkich ekstrahentów kwasowych [94, 102-104].

W Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej przedmiotem syntezy i późniejszych badań ekstrakcyjnych był związek 1-(2-pirydylo)tridekan-1-on (2PC12), będący efektywnym ekstrahentem chelatującym wobec jonów Cu(II) [105 – 107]. Innym przykładem hydroksyoksymów badanych na Politechnice Poznańskiej jest grupa *N'*-hydroksy-*N*-alkilo- i -*N,N*-dialkilopirydynokarboksyimidoamidów o potencjalnym zastosowaniu w ekstrakcji dwuwartościowych jonów metali [108].

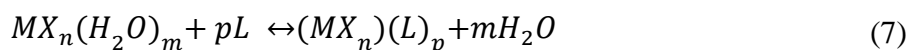
Ekstrahenty zasadowe: do grupy tej należą aminy: pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe oraz czwartorzędowe sole amoniowe. Aminy pierwszorzędowe są rzadko wykorzystywane. Jako ekstrahenty wykorzystuje się aminy o masie cząsteczkowej powyżej 250 g/mol, co wyklucza rozpuszczalność w wodzie. Najczęściej stosowana jest mieszanina amin o różnych łańcuchach alkilowych, co wpływa na ich właściwości ekstrakcyjne. Od budowy związków zależy powinowactwo do anionowych kompleksów metali – związki o wyższej rzędowości i budowie alifatycznej są skuteczniejszymi ekstrahentami. Przykładami tej grupy są związki stosowane do separacji metali szlachetnych oraz Ni(II), Cr(VI), Mo(VI), W(VI): Amberlite LA-2, HOE F 2569, Alamine 336, 4-oktylofenyloamina, Primene JMT. Inne ekstrahenty stosuje się do separacji U(IV) – np. Adogen 364 [89, 90, 109, 110].

Ekstrakcja zachodzi poprzez wymianę jonową pomiędzy metalami tworzącymi kompleksy anionowe $[ML_n]^{m-}$ a sprotonowaną pochodną aminową $HL^+A_{org}^-$. Zachodzącą reakcję przedstawia równanie:



Schemat reakcji pokazuje, że anionowy kompleks metalu zostaje przeniesiony z fazy wodnej do fazy organicznej w wyniku reakcji addycji lub wymiany jonowej, co skutkuje powstaniem nowego kompleksu w postaci pary jonowej.

Ekstrahenty obojętne (solwatuujące) stosowane są do regeneracji zużytego paliwa jądrowego (TBP, DBBP) [111], ekstrakcji Zn(II) z roztworów chlorkowych (ACORGA ZNX50) [112], ekstrakcji U(VI) i metali ziem rzadkich (Cyanex 921, Cyanex 923, Cyanex 925) [113], ekstrakcji Pd(II) (Cyanex 471x) [114]. Ekstrakcja zachodzi poprzez solwatację obojętne kompleksu metalu przez ekstrahent posiadający atom pierwiastka z przynajmniej jedną, wolną parą elektronową. W wyniku reakcji cząsteczki wody ze sfery hydratacyjnej jonu metalu $MX_n(H_2O)_m$ zostają zastąpione cząsteczkami ekstrahenta L, tworząc kompleks w postaci solwatu [89, 90]. Zachodzącą reakcję można przedstawić przy pomocy równania:



3.2.2.2. Pochodne pirydyny jako ekstrahenty jonów metali

Pochodne pirydyny wykazują zdolność do tworzenia związków kompleksowych m.in. z jonami miedzi(II) i cynku(II), co pozwala na wykorzystanie ich w procesach ekstrakcji. Przykładem związku ekstrahującego jony metali na drodze mechanizmu solwatacyjnego jest wprowadzony na rynek w 1982 roku innowacyjny ekstrahent ACORGA DS 54443 [33, 117], znany później jako ACORGA CLX-50. Został on wykorzystany w hydrometalurgicznym procesie CUPREX przez firmę ICI (obecnie ZENECA). Związkiem odpowiadającym za właściwości kompleksujące tego ekstrahenta był ester izodecyłowy kwasu 3,5-dikarboksypirydynowego. Pozwalał on na ekstrakcję jonów miedzi z zanieczyszczonych roztworów po ługowaniu chlorkowym, zawierających do 60 g/dm^3 jonów Cu, 150 g/dm^3 jonów Fe oraz 8 mol/dm^3 jonów Cl^- [104, 119-121]. ACORGA CLX-50 nie była jedyną

pochodną pirydynową o właściwościach ekstrakcyjnych opatentowaną w latach osiemdziesiątych przez ICI. Zdolność do kompleksowania jonów miedzi badano również dla takich związków jak estry i amidy kwasu 2-, 3- i 4-karboksyperydynowego, diestry i diamidy kwasu 2,4- i 2,5-dikarboksyperydynowego oraz triestry i triamidy kwasu 2,4,6-trikarboksyperydynowego. Chociaż związki te były zdolne do ekstrakcji jonów miedzi(II), cechą niepożądaną okazało się równoczesne przenoszenie kwasu i jonów chlorkowych na drodze protonowania ekstrahenta przez roztwór ługujący. Badania nad ekstrakcją miedzi estrowymi i amidowymi pochodnymi pirydyny zostały opisane szeroko w pracach Szymanowskiego i Borowiak-Resterny [33, 119]. Udowodniono m.in. solwujący mechanizm kompleksowania jonów Cu(II), wpływ izomerii konstytucyjnej pierścienia pirydynowego na właściwości ekstrakcyjne oraz lepsze właściwości kompleksotwórcze pochodnych amidowych niż estrowych. Ustalony został również wpływ podstawników na zasadowość pirydynowego atomu azotu, a tym samym jego skłonność do ulegania protonowaniu. Fakt ten przyczynił się do poszukiwania nowych pochodnych pirydyny, o lepszych właściwościach ekstrakcyjnych względem jonów metali z roztworów kwaśnych. Ważną grupę spośród przebadanych ekstrahentów stanowią oksymy ketonów, np.: undekano-2-pirydylowego (2PC10), tridekano-2-pirydylowego (2PC12), tridekano-4-pirydylowego (4PC12), nonano-3-pirydylowego (3PC8), undekano-3-pirydylowego (3PC10). Związki te zdolne są do kompleksowania jonów cynku(II), miedzi(II), żelaza(III), kobaltu(II), niklu(II), kadmu(II) oraz molibdenu(IV) z roztworów chlorkowych, chlorkowo-siarczanowych lub amoniakalnych [105-107, 127 – 131]. Z kolei w grupie oksymów aldehydów wyróżnić można *N*-hydrokso-2-pirydynokarboksyimidoamid, posiadający w swojej strukturze dodatkowe ugrupowanie $-NH_2$. Związek ten przebadany został pod względem właściwości kompleksujących wobec jonów miedzi(II), niklu(II), cynku(II), kadmu(II) i kobaltu(II). Obojętne cząsteczki liganda okazały się z powodzeniem kompleksować jony miedzi(II) nawet z roztworów silnie kwaśnych [126]. Dalsze przekształcanie ugrupowania aldoksymowego pozwoliło na otrzymanie pochodnych eterowych: *N*-alkoksyperydynokarboksyimidoamidów. Związki te posiadają kilka potencjalnych centrów koordynacji jonów metali, natomiast łańcuch alkilowy zapewnia im właściwości hydrofobowe. Badania nad właściwościami ekstrakcyjnymi tych związków stanowią przedmiot badań przedstawionych w niniejszej pracy.

3.2.3. Inne metody rozdziału jonów metali

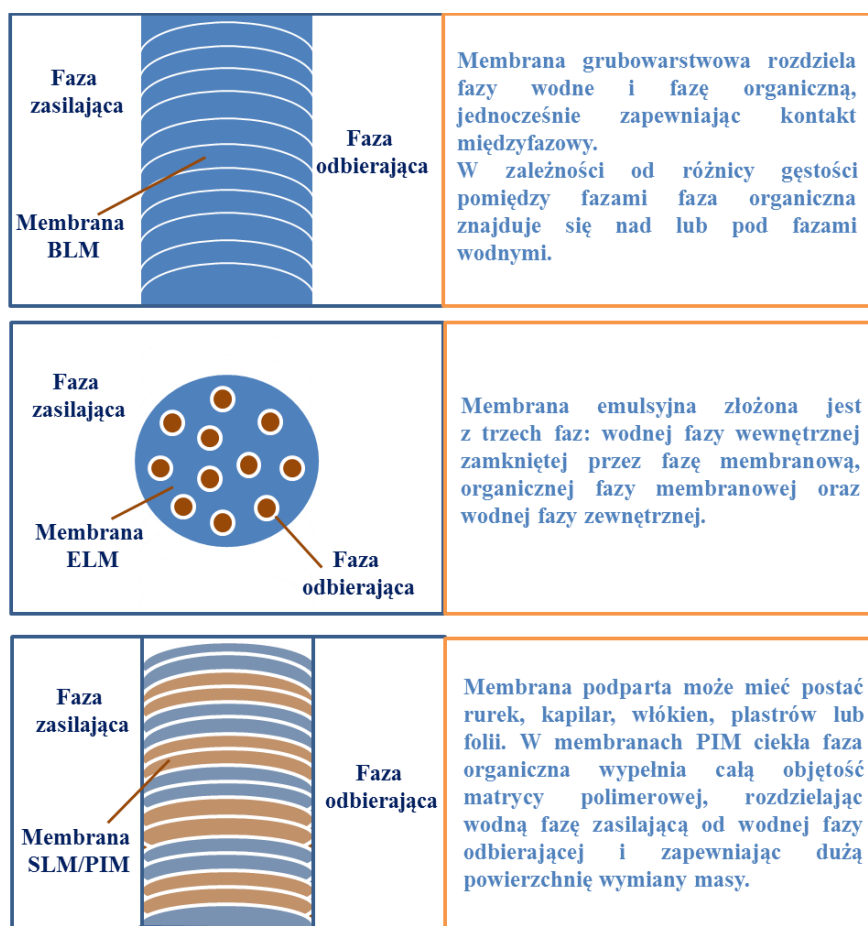
Niniejszy rozdział ma na celu przybliżenie dwóch, alternatywnych wobec ekstrakcji rozpuszczalnikowej, metod rozdziału jonów metali z roztworów wodnych. Tymi metodami są: ekstrakcja w układzie membranowym oraz mikroekstrakcja enkapsulowanym ekstrahentem. Metody te umożliwiają szerszą charakterystykę właściwości kompleksujących ekstrahentów stanowiących przedmiot badań pracy doktorskiej.

3.2.3.1. Procesy membranowe

Separacja w układzie membranowym została zaproponowana jako alternatywa do ekstrakcji rozpuszczalnikowej między innymi w celu wyeliminowania zużycia dużych ilości rozpuszczalników organicznych. W porównaniu z klasyczną ekstrakcją ciecz-ciecz metoda ta pozwala obniżyć koszty energetyczne, inwestycyjne i operacyjne procesu oraz zmniejszyć ilość generowanych odpadów. Ponadto, szereg procesów membranowych można stosować na skalę przemysłową, gdyż duże współczynniki dyfuzji rozdzielanych cząsteczek przekładają się na wysokie wartości masowego natężenia przepływu [133]. Niewielkie objętości faz organicznych pozwalają na zastosowanie mniejszej ilości przenośników, obniżając koszt procesu. Procesy membranowe mogą być przeprowadzane z zastosowaniem różnego rodzaju membran syntetycznych, spośród których wyróżniamy membrany ciekłe i stałe. Dalszy podział wyróżnia membrany nieorganiczne oraz organiczne porowate i nieporowate, symetryczne i asymetryczne [134]. Membrana ciekła, przy użyciu której prowadzone były badania w niniejszej pracy, zbudowana jest z fazy organicznej z rozpuszczonym w niej przenośnikiem. Rolą membrany ciekłej jest rozdział dwóch faz ciekłych lub gazowych, pozwalający jednocześnie na wymianę masy pomiędzy nimi. O rozdziale składników mieszaniny decyduje szybkość ich transportu poprzez membranę. Jeśli pomiędzy składnikami badanej mieszaniny ciekłej lub gazowej istnieją różnice w szybkości migracji, pozwala to na selektywną separację tych składników w trakcie procesu membranowego. Transport rozdzielanych składników zachodzi z fazy wprowadzającej (w technikach membranowych zwanej nadawą) do odbierającej (permeat), a selektywność rozdziału faz zwiększana jest dzięki udziałowi odpowiednio dobranego przenośnika. Straty przenośnika podczas procesu są głównym problemem, jaki można napotkać podczas separacji z zastosowaniem membrany

ciekłej. Zjawisko to związane jest z potencjalną niestabilnością membrany, mogącą przyczynić się do wymywania przenośnika z fazy organicznej [133, 135].

Membrany ciekłe różnią się między sobą budową i z tego względu można podzielić je na kilka rodzajów (Rys. 8). Wyróżnia się membrany grubowarstwowe BLM (ang. Bulk Liquid Membranes), unieruchomione membrany ciekłe (podparte lub immobilizowane) SLM (ang. Supported Liquid Membranes), membrany emulsyjne ELM (ang. Emulsion Liquid Membranes) oraz polimerowe membrany inkluzyjne PIM (ang. Polymer Inclusion Membrane) [134, 136 – 138].



Rys. 8. Schemat budowy membran ciekłych typu BLM, ELM, SLM i PIM [134, 136 – 138]

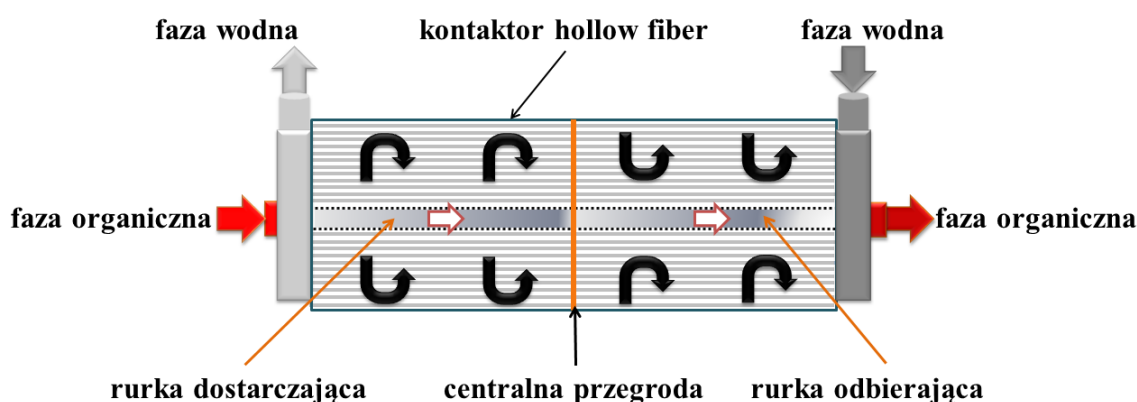
Membrany immobilizowane nazywa się inaczej unieruchomionymi lub podpartymi (ang. supported liquid membranę, SLM). Grubość materiału polimerowego, z którego wykonane jest podparcie wynosi 100 – 200 μm . Podparcie cechuje się wysoką porowatością przy jednoczesnej niewielkiej średnicy porów i odpornością na czynniki chemiczne. Najczęściej stosuje się nośniki polietylenowe, polipropylenowe, polisulfonowe, poliamidowe oraz teflonowe.

Membrana zbudowana jest według jednej z trzech dostępnych geometrii:

- włókien kapilarnych (ang. hollow fiber SLM);
- zwijanych arkuszy (ang. spiral wounds SLM);
- płaskich arkuszy (ang. flat sheet SLM).

Zwiększenie powierzchni międzyfazowych w przypadku zastosowania włókien kapilarnych i zwijanych arkuszy pozwala na uzyskanie lepszej wydajności procesu niż w przypadku geometrii typu flat sheet. Geometria flat sheet ma głównie zastosowanie laboratoryjne na etapie badań wstępnych. Dla geometrii hollow fiber stosunek powierzchni membrany do objętości fazy wodnej wynosi średnio $10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$, natomiast dla geometrii spiralnej o rząd mniej, czyli $10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [139]. Główną zaletą membran podpartych jest niewielka objętość rozpuszczalników organicznych i przenośników stosowanych do wytworzenia membrany. Wadą membran podpartych jest natomiast niestabilność w czasie. Spowodowane jest to przede wszystkim zjawiskiem emulgowania fazy organicznej na granicy z fazami wodnymi, co prowadzi do utraty fazy organicznej jak i przenośnika oraz spadku wydajności działania membrany [135, 140]. Faza organiczna (najczęściej węglowodory długołańcuchowe) unieruchomiona jest na porowatym, polimerowym nośniku i utrzymywana w jego obrębie przy pomocy sił kapilarnych. Podczas transportu przez tego typu membrany stan równowagi ustala się dwukrotnie: pomiędzy nadawcą a fazą organiczną oraz pomiędzy fazą organiczną a fazą odbierającą. Przykładowo, w układzie pseudoemulsyjnym PEHFSD (ang. Pseudo-Emulsion Based Hollow Fiber Strip Dispersion) wydajność procesu uzależniona jest od transportu jonów metali z nadawy do membrany oraz z membrany do fazy akceptorowej. Odpowiada to etapom ekstrakcji i reekstrakcji zachodzącym podczas klasycznej ekstrakcji ciecz-ciecz. O tym, czy rozdział substancji zachodzi w sposób wydajny i efektywny decydują: współczynnik dyfuzji oraz współczynnik podziału w poszczególnych fazach układu. Układy tego typu, z ciekłymi membranami podpartymi oraz wspomagane w układach pseudoemulsyjnych stosowane są z dużą efektywnością do separacji jonów metali [137, 140 – 146]. Istotna jest w tym rola przenośnika organicznego, pozwalającego przetransportować separowane związki przez hydrofobową membranę. Przykładowo, w przypadku separacji jonów metali przenośnik organiczny ma za zadanie skompleksować lub hydratować jony w celu utworzenia kompleksu metal - ligand, który następnie rozkłada się w wyniku kontaktu z fazą odbierającą. Warunkiem niezbędnym do uzyskania wysokiej efektywności separacji jest zatem specyficzność przenośnika wobec wybranego rodzaju jonów [133, 140]. Jednym z przykładów modułów wybieranych do badań nad ekstrakcją jonów metali z zastosowaniem

membran podpartych są moduły hollow fiber. Schemat modułu hollow fiber przedstawiono na rysunku 9. Jest to tzw. kontaktor membranowy, którego wewnątrz wypełnia wiązka wielu pojedynczych włókien polimerowych. Puste w środku włókna pozwalają na przepływ fazy wodnej. W ściankach włókien znajdują się mikropory umożliwiające wymianę masy. Liczba włókien w dostępnych komercyjnie modułach liczona jest w tysiącach, co zapewnia dużą powierzchnię międzyfazową. Kontaktory hollow fiber umożliwiają zarówno przeprowadzenie pojedynczego procesu jak i prowadzenie ekstrakcji w sposób ciągły [139].



Rys. 9. Schemat kontaktora hollow fiber

W wariantcie pseudoemulsyjnym w kontaktorze zachodzi jednocześnie ekstrakcja i reekstrakcja jonów metali. Ponieważ ekstrahent wykazuje niewielkie właściwości powierzchniowo czynne, faza wodna nie miesza się z fazą organiczną, lecz ulega rozbiciu na niewielkie krople. Dyspersja fazy wodnej w fazie organicznej uzyskiwana jest poprzez mechaniczne zmieszanie obu faz przed wpompowaniem ich do kontaktora. Unika się jednak tworzenia stabilnej emulsji, która ograniczałaby rozdział faz po zakończeniu procesu. Wprowadzenie fazy organicznej do modułu powoduje zwilżenie hydrofobowej, mikroporowatej membrany polimerowej i utworzenie na jej powierzchni stabilnej membrany ciekłej. Sposobem na zapobieżenie wyciekaniu membrany ciekłej z mikroporów polimerowego podparcia jest zastosowanie niewielkiej różnicy ciśnień pomiędzy nadawą a fazą pseudoemulsyjną. Obie fazy, zarówno faza pseudoemulsyjna jak i nadawa, zawracane są do modułu membranowego w trakcie trwania procesu, jednak rozdział fazy odbierającej od fazy organicznej następuje dopiero po jego zakończeniu. Parametrem niezbędnym do analizy otrzymanych w ten sposób wyników jest ogólny współczynnik przenikania masy K_p . Dla modelu transportu jonów występującego w metodzie PEHFSD, K_p wyznacza się ze wzoru:

$$K_p = -\frac{u_w r_1}{2L} \ln \left[1 - \left(\frac{S}{Q_w} \right) \right] \quad [8]$$

gdzie:

u_w – prędkość liniowa;

r_1 – promień wewnętrzny włókna polimerowego kontaktora;

L – długość włókna polimerowego kontaktora;

Q_w – natężenie przepływu;

S – współczynnik nachylenia prostej wyznaczonej dla zależności stężenia jonów metalu w fazie wodnej od czasu procesu.

Współczynnik S z kolei definiowany jest wzorem:

$$V_w \ln \frac{[M^{n+}]_{w,0}}{[M^{n+}]_w} = St \quad [9]$$

gdzie:

V_w – objętość fazy wodnej;

$[M^{n+}]_{w,0}$ – stężenie jonów M^{n+} w początkowej fazie wodnej;

$[M^{n+}]_w$ – stężenie jonów M^{n+} w fazie wodnej podczas procesu;

t – czas.

We wzorze na K_p uwzględnia się opór warstwy granicznej fazy oraz opór membrany. Wyraża się to poprzez odwrotność współczynnika K_p :

$$\frac{1}{K_p} = \frac{1}{k_1} + \frac{r_1}{m k_m r_{lm}} = R_w + R_m \quad [10]$$

gdzie:

R_w – opór w warstwie granicznej fazy;

R_m – opór membrany;

k_1 – współczynnik przenikania masy dla warstwy granicznej;

k_m – współczynnik przenikania masy dla membrany;

r_{lm} – promień wewnętrzny włókna polimerowego kontaktora będący średnią logarytmiczną dla wszystkich włókien;

m – współczynnik podziału ($[M^{n+}]_{org}/[M^{n+}]_w$).

W literaturze istnieje wiele doniesień naukowych o skuteczności PEHFSD w odzysku jonów metali z fazy wodnej. Przykładowe wyniki badań z zastosowaniem PEHFSD przedstawione zostały w Tabeli 4.

Tabela 4. Przykłady procesów prowadzonych na module PEHFSD

Metal	Przenośnik	Membrana	Faza odbierająca	Odzysk	Literatura
Cu(II)	Acorga M5640 w Exsoll D100	Durapore GVHP4700	H ₂ SO ₄ , 180 g/dm ³	80%	[141]
Ni(II)	Acorga M5640 + Acorga DP8R w Exsoll D100	Durapore GVHP4700	H ₂ SO ₄ , 0,5 – 2 mol/dm ³	>90%	[142]
Co(II)	DP-8R w Exxsol D100	Liqui-Cel 2.5x8 5PCG-354	H ₂ SO ₄ , 0,1 mol/dm ³	>70%	[143]
Cu(II)	LIX 54 oraz LIX 84-I w Shellsol	-	H ₂ SO ₄ , 150 g/dm ³	>99%	[144]
Zn(II)	D-3EI lub 3PC10 w toluenie/10% v/v dekan-1-ol	Liqui-Cel 2.5x8 G501	Na ₂ SO ₄ , 5%	70-75%	[145, 146]

Badania prowadzone przez zespół badawczy prof. Alguacila dotyczące ekstrakcji m.in. Cu(II), Ni(II) i Co(II) przy zastosowaniu kontaktorów hollow fiber potwierdziły skuteczność tej metody. Jony miedzi(II) ekstrahowano związkiem Acorga M5640 rozpuszczonym w rozpuszczalniku parafinowym przy użyciu wykonanej z poli(fluorkuwinylidenu) membrany Durapore GVHP4700. Objętości fazy wodnej oraz pseudoemulsyjnej były sobie równe i wynosiły 200 cm³, natomiast objętość fazy odbierającej (H₂SO₄) wynosiła 180 cm³. Taki dobór parametrów umożliwił ekstrakcję 80% jonów Cu(II) z fazy wodnej. W przypadku ekstrakcji Ni(II) ekstrahenty Acorga M5640 i Acorga DP8R rozpuszczone zostały w Exsollu D100, a fazę odbierającą stanowił H₂SO₄ o stężeniu 0,5-2 mol/dm³. Odzysk jonów Ni(II) przekraczał 90%. Do ekstrakcji Co(II) zastosowana została natomiast membrana Liquid-Cel marki Celgrad, a ekstrahentem organicznym był DP8R rozpuszczony w Exsollu. Fazę odbierającą stanowił H₂SO₄ o stężeniu 0,1 mol/dm³, a odzysk jonów Co(II) wyniósł powyżej 70%.

Innym zespołem badawczym, stosującym kontaktor hollow fiber do odzysku jonów metali była grupa prof. Carvalho. W przypadku ekstrakcji jonów Cu(II) zastosowano mieszaninę ekstrahentów LIX 84-I oraz LIX 54 w Shellsolu. Fazę odbierającą stanowił kwas

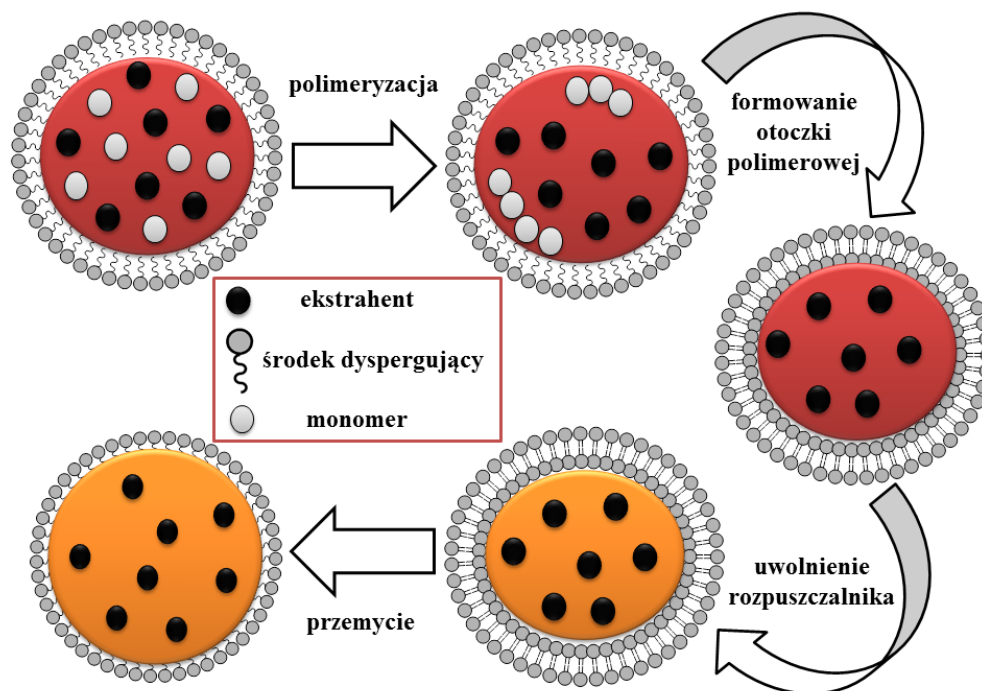
siarkowy(VI), co pozwoliło na odzysk metalu na poziomie ponad 99%. Z kolei zastosowanie D-3EI lub 3PC10 w toluenie/10% v/v dekan-1-ol umożliwiło odzysk do 75% jonów Zn(II). użytą w tym przypadku membraną była Liqui-Cel a fazę odbierającą stanowił 5% roztwór Na_2SO_4 .

W opisanych badaniach, niezależnie od rodzaju ekstrahowanego jonu metalu, zaobserwowano ujemny wpływ wzrostu stężenia odzyskiwanych jonów w fazie wodnej (nadawie) na transport masy, co wynika z przesylenia fazy organicznej spowalniającego proces dyfuzji.

3.2.3.2. Mikroekstrakcja w kapsułkach polimerowych

Kolejnym, alternatywnym wobec ekstrakcji rozpuszczalnikowej sposobem usuwania jonów metali z roztworów wodnych, jest wydzielanie jonów metali ekstrahentem zamkniętym w mikrokapsułkach polimerowych. Ekstrakcja w kapsułkach polimerowych pozwala na połączenie korzyści płynących z wykorzystania dwóch metod: skutecznego kompleksowania jonów metali ekstrahentem w ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz usuwania jonów metali z roztworów rozcieńczonych, typowego dla wymiany jonowej. Zaletami stosowania mikrokapsulek jest prostota ich przygotowania, wysoka selektywność oraz możliwość wykorzystania wielu różnych ekstrahentów przy jednoczesnym ograniczeniu użycia rozpuszczalników organicznych [149]. Mikrokapsułki zbudowane są z rdzenia zawierającego związek kompleksujący jony metali oraz powłoki. Rdzeń stanowi od 10 do 90% objętości kapsułki, natomiast kształt kapsułki może być sferyczny bądź nieregularny. Kształt kapsułki i inne parametry, takie jak struktura, porowatość, rozmiar porów, stopień usieciowania polimeru oraz zdeterminowane są poprzez warunki, w jakich prowadzona była enkapsulacja ekstrahenta [147, 148].

Mikrokapsułki wytwarzane są na drodze polimeryzacji suspensyjnej, zwanej też metodą moką polimeryzacji (Rys. 10).



Rys.10. Schemat enkapsulacji ekstrahenta

Metoda mokra polimeryzacji stosowana jest w przypadku monomerów nierozpuszczalnych w wodzie. Inne jej nazwy to polimeryzacja w zawieszynie lub polimeryzacja perelkowa. Wybrany, hydrofilowy stabilizator suspensji tworzy z wodą mieszaninę koloidalną, w której dyspergowane zostają wybrane monomery, inicjator początkujący zjawisko reakcji enkapsulacji oraz cząsteczki ekstrahenta. Stabilizator suspensji ma za zadanie zapobiec sklejanemu się powstających mikroksułek w trakcie wzrostu lepkości układu podczas przebiegu polimeryzacji. Istotną rolę pełni również ciągłe, intensywne mieszanie układu, mające na celu utrzymanie odpowiedniego rozproszenia cząstek organicznych w wodzie. W miarę postępu konwersji kropeł monomerów w cząsteczki stałe wzrasta lepkość układu. Występujące naprężenia ścinające przyczyniają się do rozpadu kropeł monomerów i stopniowego przyczepiania się do tworzących się cząstek polimeru. Wielkość powstających cząstek polimeru regulowana jest poprzez dynamiczną równowagę koalescencji kropeł monomeru i polimeru. Monomery przyłączane są do tworzącego się polimeru do momentu osiągnięcia punktu identyczności. Na końcowy rozkład wielkości powstających kapsułek wpływają zarówno parametry zastosowanych surowców (gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe), jak i parametry techniczne procesu (budowa reaktora i mieszadła, szybkość mieszania, czas procesu, temperatura układu, stosunek objętościowy faz, stężenie stabilizatora suspensji). Kluczową rolę w przebiegu polimeryzacji pełni intensywność mieszania – zbyt niska sprzyja

powstawaniu aglomeratów, zbyt wysoka natomiast dużemu rozdrobieniu kapsułek. Otrzymane w wyniku reakcji kapsułki są łatwe do wyodrębnienia z mieszaniny poreakcyjnej oraz cechują się powtarzalnymi właściwościami fizycznymi [149 – 151]. Rdzeniem tak otrzymanej kapsułki jest wybrana substancja aktywna (ekstrahent), otoczona warstwą polimerową. Zadaniem warstwy polimerowej jest ochrona i odizolowanie rdzenia od wpływu środowiska zewnętrznego, a jednocześnie umożliwienie kontaktu z roztworem otaczającym mikro kapsułek poprzez pory powłoki. Obecność i struktura porów decydują o właściwościach sorpcyjnych kapsułek, efektywności zachodzącej sorpcji i szybkości transportu jonów metalu do wnętrza kapsułki [152]. Budowa porów uzależniona jest z kolei od rodzaju użytego monomeru. Przykładem monomeru wpływającego na budowę porów jest diwinylobenzen (DVB), stosowany przy otrzymywaniu kopolimerów styrenu i diwinylobenzenu. DVB zapewnia również odporność termiczną i chemiczną mikro kapsułek [152, 153]. W enkapsulacji wykorzystywane są zarówno inertne polimery naturalne, jak i syntetyczne. Jako przykład polimerów naturalnych można wymienić alginian sodu, fruktoligosacharydy, chitozan, kopolimer poli(kwasu mlekowego) z poli(kwasem glikolowym) [154 – 157]. W przypadku polimerów syntetycznych, szerokie zastosowanie w reakcjach mikroenkapsulacji mają m.in. kopolimer chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu, polistyrenosulfonian, polimetakrylan metylu, poliuretany [158 – 163]. Wysoką odporność na działanie agresywnego środowiska zewnętrznego, np. podczas procesu ekstrakcji z roztworu zawierającego kwasy lub alkalia, wykazują kapsułki utworzone z kopolimeru styren-diwinylobenzen (PS-DVB). Ostatnie doniesienia literaturowe pokazują możliwości szerokiego zastosowania enkapsulowanych ekstrahentów w usuwaniu jonów metali z roztworów rozcieńczonych (Tabela 5). Związane jest to z wysoką kinetyką ekstrakcji, łatwością regeneracji kapsułek po procesie oraz dużą selektywnością względem wybranych jonów metali. Selektywność sorpcji uzależniona jest od bezpośrednio od rodzaju enkapsulowanego ekstrahenta.

Tabela 5. Przykłady zastosowań enkapsulowanych ekstrahentów w odzysku jonów metali

Rodzaj polimeru	Ekstrahent	Usuwane jony metali	Literatura
Poli(styren-dimetyloakrylan glikolu etylenowego)	Aliquat 336	Cr(VI)	[164]
Poli(styren-diwinylobenzen)	Aliquat 336	Hg(II)	[165]
Alginian sodu	Cyphos IL 101	Pd(II)	[166]
Alginian sodu	Cyphos IL 101	Pd(II), Pt(IV), Au(III), Hg(II), Bi(III)	[167]

III. Cel pracy

Celem pracy było zbadanie właściwości ekstrakcyjnych nowych związków z grupy pochodnych pirydyny względem wybranych jonów metali. Badania założone w ramach dysertacji doktorskiej podzielone zostały na kilka etapów.

Pierwszy etap pracy obejmował przeprowadzenie szeregu syntez w celu otrzymania pirydynokarboksyimidoamidów oraz ich *O*-alkilowanych pochodnych:

- *N'*-(2-etyloheksyloksy)pirydyno-2-karboksyimidoamid (EH-2-IA),
- *N'*-(2-etyloheksyloksy)pirydyno-3-karboksyimidoamid (EH-3-IA),
- *N'*-(2-etyloheksyloksy)pirydyno-4-karboksyimidoamid (EH-4-IA),
- *N'*-decyloksypirydyno-2-karboksyimidoamid (D-2-IA),
- *N'*-decyloksypirydyno-3-karboksyimidoamid (D-3-IA),
- *N'*-decyloksypirydyno-4-karboksyimidoamid (D-4-IA),
- *N'*-oktyloksypirydyno-2-karboksyimidoamid (O-2-IA),
- *N'*-oktyloksypirydyno-3-karboksyimidoamid (O-3-IA),
- *N'*-oktyloksypirydyno-4-karboksyimidoamid (O-4-IA).

W etapie drugim zbadano właściwości ekstrakcyjne otrzymanych *N'*-alkilooksypirydyno-karboksyimidoamidów względem jonów cynku(II), miedzi(I), miedzi(II), żelaza(II) i żelaza(III) z wodnych roztworów chlorkowych. Badania równowagowe oraz dotyczące wydajności ekstrakcji obejmowały:

- określenie kinetyki ekstrakcji;
- ustalenie wpływu stężenia jonów chlorkowych i kwasu chlorowodorowego;
- ustalenie wpływu budowy i stężenia ekstrahenta.

Ponadto wyznaczono również:

- pojemności ekstrakcyjne badanych związków;
- skład powstających kompleksów metal-ligand.

Przeprowadzone zostały także badania dodatkowe, dotyczące:

- opracowania procesu reekstrakcji;
- separacji z roztworów polimetalicznych;
- ekstrakcji w układzie membranowym w module hollow fiber;
- mikroekstrakcji enkapsulowanym ekstrahentem.

IV. Część doświadczalna – Metodyka badań

Odczynniki wykorzystane podczas realizacji pracy doktorskiej

Nazwa	Producent	Czystość	Nr CAS
Odczynniki stosowane do syntezy ekstrahentów			
1-bromo-2-etyloheksan	Sigma Aldrich	95,0%	18908-66-2
1-bromodekan	Sigma Aldrich	98,0%	112-29-8
1-bromooktan	Merck	99,0%	111-83-1
2-etyloheksan-1-ol	Merck	98,0%	626-93-7
chlorek amonu	Chempur	cz.d.a.	12125-02-9
chlorowodorek hydroksyloaminy	Merck	cz.d.a.	5470-11-1
kwas 4-metylobenzenosulfonowy	Merck	98,0%	6192-52-5
pirydyno-2-karbonitryl	Sigma Aldrich	98,0%	100-70-9
pirydyno-3-karbonitryl	Sigma Aldrich	98,0%	100-54-9
pirydyno-4-karbonitryl	Sigma Aldrich	98,0%	100-48-1
siarczan(VI) magnezu (bezwodny)	POCH	cz.d.a.	7487-88-9
wodorotlenek sodu	POCH	cz.d.a.	1310-73-2
wodorotlenek potasu	POCH	cz.d.a.	111-83-1
Rozpuszczalniki			
dekano-1-ol	Merck	98,0%	112-30-1
etanol	POCH	96,0%	64-17-5
heptan	Chempur	cz.d.a.	142-82-5
propan-2-ol	POCH	cz.d.a.	67-63-0
propan-2-on	POCH	cz.d.a.	67-64-1
metanol	Sigma Aldrich	cz.d.a.	67-56-1
octan etylu	Chempur	cz.d.a.	141-78-6
toluen	Chempur	cz.d.a.	108-88-3
trichlorometan	Chempur	cz.d.a.	67-66-3
trichlorometan (deuterowany)	Sigma Aldrich	99,8% D	865-49-6

Sole			
azotan(V) litu	Merck	99,0%	7790-69-4
azotan(V) sodu	Merck	99,9%	7631-99-4
chlorek amonu	Chempur	cz.d.a.	12125-02-9
chlorek cynku(II) (bezwodny)	POCH	cz.d.a.	7646-85-7
chlorek miedzi(II) (dwuhydrat)	POCH	cz.d.a.	7447-39-4
chlorek żelaza(III) (sześćohydrat)	POCH	cz.d.a.	7705-08-0
chlorek sodu	POCH	cz.d.a.	7647-14-5
siarczan(VI) sodu (bezwodny)	POCH	cz.d.a.	7757-82-6
Inne			
kwaz azotowy(V)	POCH	65,0%, cz.d.a.	7697-37-2
kwaz chlorowodorowy	POCH	35,0-38,0%, cz.d.a.	7647-01-0
kwaz siarkowy(VI)	Chempur	95,0-97,0%, cz.d.a.	7664-93-9
standard Cu w HNO ₃ 1000mg	Merck	-	-
standard Zn w HNO ₃ 1000mg	Merck	-	-
standard Fe w HNO ₃ 1000mg	Merck	-	-

Aparatura i urządzenia stosowane w badaniach

Nazwa	Model	Producent
Absorpcyjny spektrometr atomowy	ContrAA 300	Analytik Jena AG
Absorpcyjny spektrometr atomowy	AAAnalyst 200	Perkin Elmer*
Analizator elementarny	Flash 2000	Thermo Scientific
Aparat do mierzenia temperatury topnienia	SMP10/20	Stuart TM
	MP90	Mettler Toledo
Demineralizator	Arium pro DI	Sartorius Stedim
Mieszadło magnetyczne z płytą grzewczą	MS-H-S10	Chemland
Mieszadło mechaniczne	R18	CAT
Spektrofotometr FT-IR	Vertex 70	Brucker Optics

Spektrofotometr UV	1601PC	Shimadzu
Spektrometr NMR	Avance II 400 MHz	Brucker
Stacja robocza do syntezy	EasyMax 102 Advanced	Mettler Toledo
Tensjometr	K12	Krüss
Titratork	T50, fotoelektroda DP5TM, elektroda pH DGi101-SC	Mettler Toledo
Waga analityczna	SQP-F	Sartorius
Waga techniczna	AJ-2200 CE	VIBRA
Wyparka	Rotavapor R-210	BUCHI
Wytrząsarka	BWR-04 BWR-08	Biomix
Inkubator z wytrząsarką	KS 4000 ic control	IKA

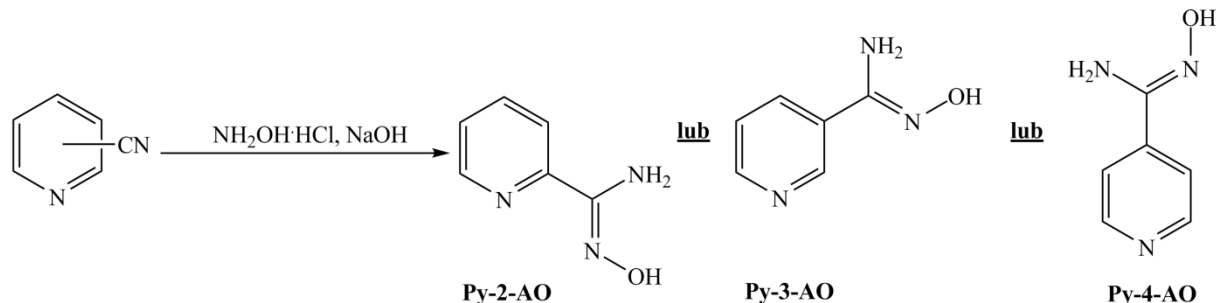
* - zasoby Uniwersytetu Technicznego w Lizbonie

1. Synteza modelowych ekstrahentów

Syntezę modelowych ekstrahentów oparto na dwuetapowej procedurze opisanej przez Nicolaidesa i Varella [168] oraz Bernaska [169]. Substratem wyjściowym do syntezy była 2-, 3- lub 4-cyjanopirydyna. W pierwszym etapie przeprowadzono reakcję oksymowania, otrzymując trzy różne *N*-hydroksypirydynokarboksyimidoamidy. W drugim etapie związki te poddane zostały reakcji *O*-alkilowania z wybranymi halogenkami alkilu, w rezultacie czego otrzymano dziewięć *N'*-alkilookspirydynokarboksyimidoamidów.

1.1. Synteza *N*-hydroksy-2-, 3- i 4- pirydynokarboksyimidoamidów

N-hydroksypirydynokarboksyimidoamidy zostały otrzymane w wyniku reakcji odpowiedniej cyjanopirydyny z chlorowodorkiem hydroksyloaminy. Reakcja przebiegała w obecności wodorotlenku sodu. Metodykę syntezy oparto na artykule naukowym Edwarda Bernaska [169]. Na rysunku 11 przedstawiony został schemat syntezy oraz struktury otrzymanych związków wraz ze skrótami nazw.



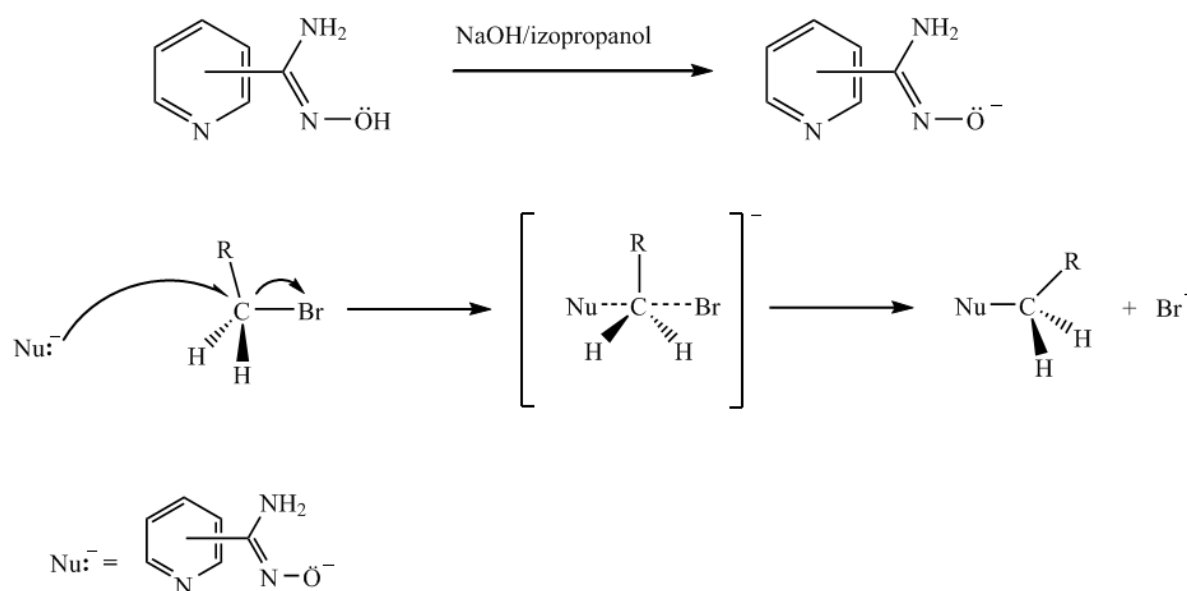
Rys. 11. Schemat syntezy *N*-hydroksypirydynokarboksyimidoamidów

Reakcję oksymowania prowadzono w okrągłodennej kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w termometr, mieszadło oraz chłodnicę zwrotną. W kolbie umieszczono 17,37 g (0,25 mola) chlorowodorku hydroksyloaminy, 21,00 g (0,25 mola) wodorowęglanu sodu oraz 200 cm³ etanolu. Po osiągnięciu temperatury 50⁰C dodano cyjanopirydynę (26,03 g, 0,25 mola). Reakcję prowadzono przez 3 godziny w temperaturze wrzenia etanolu. Po upływie tego czasu mieszaninę poreakcyjną przesączono. Przesącz zatężono na wyparce rotacyjnej i schłodzono. Wytrącone białe (izomer w pozycji 2) lub kremowe (izomery w pozycji 3 i 4) produkty

reakcji przesączone na lejku Büchnera. W kolejnym kroku produkty oksymowania poddane zostały rekrytalizacji z etanolu celem oczyszczenia. Czystość otrzymanych związków potwierdzono przy pomocy spektroskopii w podczerwieni oraz poprzez porównanie temperatur topnienia z danymi literaturowymi. Obliczono również wydajność reakcji syntezy.

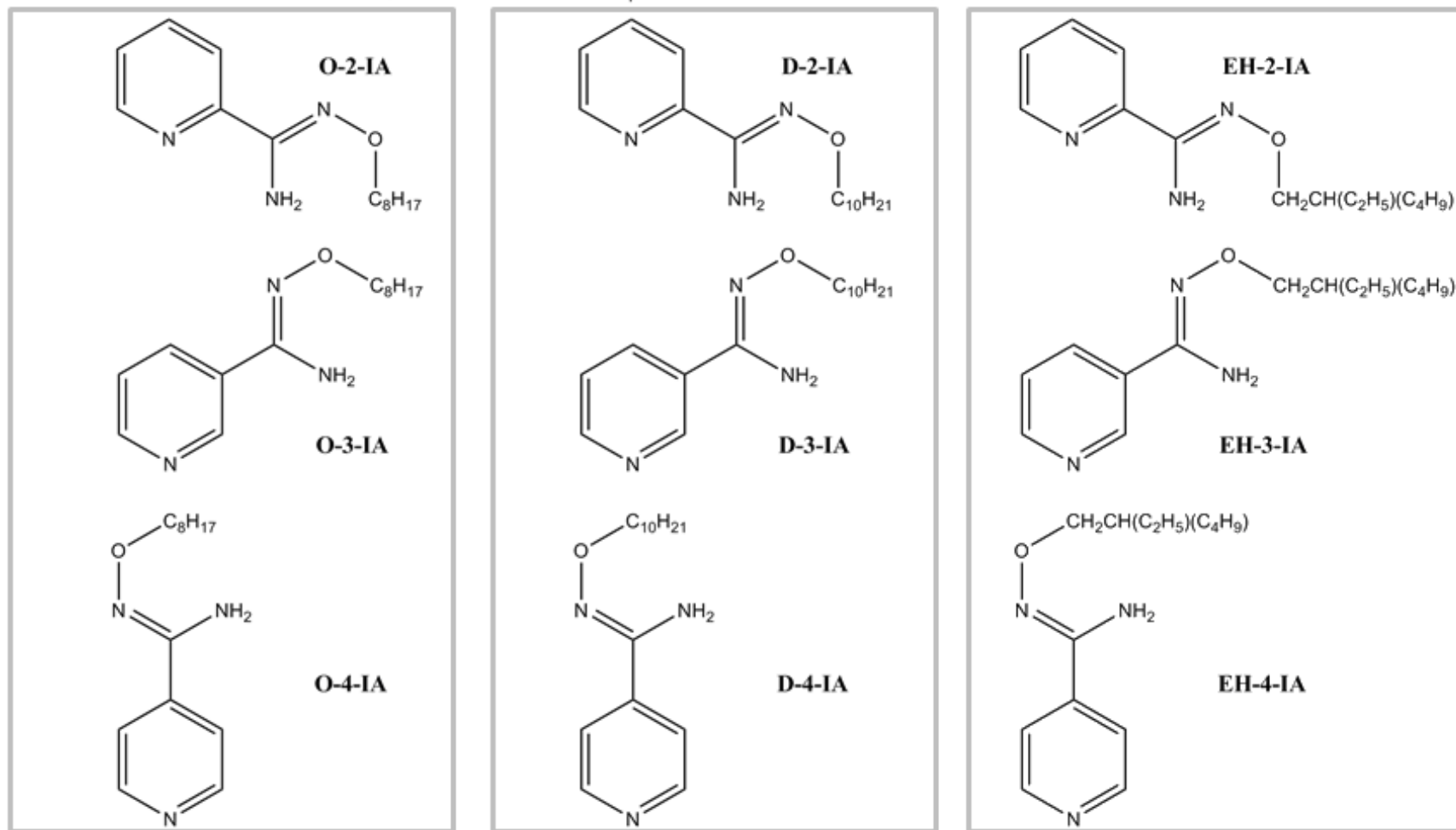
1.2. Synteza *N'*-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów

Synteza *N'*-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów przebiegała dwuetapowo, zgodnie z mechanizmem reakcji S_N2 (Rys. 12). Pierwszym z etapów było utworzenie soli sodowej odpowiedniego *N*-hydroksypirydynokarboksyimidoamidu. W drugim etapie utworzona sól sodowa reagowała z bromkiem alkilu tworząc pożądany produkt [170].



Rys. 12. Schemat dwuetapowej syntezy *N'*-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów

Otrzymano dziewięć nowych związków, będących pochodnymi *N*-hydroksypirydynokarboksyimidoamidów (Rys. 13).



Rys. 13. Wzory strukturalne otrzymanych *N*-hydroksypyrydynokarboksyimidoamidów wraz ze skrótami nazw

Procedura syntezy

W okrągłodennej kolbie trójściennej wyposażonej w termometr, mieszadło mechaniczne oraz chłodnicę zwrotną umieszczono 13,71 g (0,1 mola) wybranego *N*-hydroksypirydynokarboksyimidoamidu, 4,00 g (0,1 mola) wodorotlenku sodu, 100 cm³ izopropanolu oraz 100 cm³ wody destylowanej. Mieszaninę doprowadzono do wrzenia. Następnie do kolby dodano 0,1 mola wybranego bromku alkilu. Całość utrzymywano przez 3 godziny w temperaturze wrzenia izopropanolu (około 83°C). Postęp reakcji monitorowano przy pomocy chromatografii cienkowsarstwowej (TLC). Po upływie 3 godzin mieszaninę schłodzono, a powstałe po schłodzeniu fazy rozdzielono. Fazę wodną ekstrahowano kilkakrotnie chloroformem (porcjami po 20 cm³). Fazę organiczną zatężono na wyparce obrotowej, a następnie przemyto trzykrotnie wodnym roztworem NaCl (porcje po 20 cm³). Połączone fazy organiczne osuszone zostały za pomocą bezwodnego siarczanu(VI) magnezu.

Kolejnym krokiem było zatężenie na wyparce obrotowej osuszonych ekstraktów, a następnie poddanie otrzymanego w ten sposób surowego, oleistego produktu procedurze oczyszczania.

Oczyszczanie surowego produktu prowadzono dwiema metodami:

1. destylacja próżniowa – oddestylowanie czystego produktu reakcji pod zmniejszonym ciśnieniem ($p \approx 0,6$ mmHg);
2. chromatografia kolumnowa – prowadzona w normalnym układzie faz; polarną fazę stacjonarną stanowił silika żel 60 (0,063 – 0,200 mm, 70 – 230 mesh) firmy Merck, fazę ruchomą stanowił toluen (dla związków z łańcuchem etyloheksylowym oraz oktylowym) lub mieszanina toluen : chloroform (9 : 1) (dla związków z łańcuchem decylowym). Konieczność zwiększenia siły elucji w przypadku związków z łańcuchem decylowym związana była z ich większą retencją w fazie stałej. Skład otrzymanych frakcji eluatu badano przy pomocy chromatografii cienkowsarstwowej, co pozwalało na połączenie i zatężenie frakcji o tym samym składzie (warunki badania TLC były takie same jak w przypadku monitorowania postępu reakcji).

Oczyszczone produkty reakcji analizowano przy pomocy następujących metod spektroskopowych: NMR, FT-IR, LC-MS. Wykonano również analizę TLC wraz z wyznaczeniem charakterystycznych współczynników R_f oraz obliczono wydajność reakcji *O*-alkilowania.

2. Metodyka badań potwierdzających strukturę otrzymanych związków

Analizy NMR

Widma 1D NMR (^1H , ^{13}C) wykonano przy użyciu spektrometru Bruker Avance III 400. Widma protonowe ^1H wykonano przy częstotliwości rezonansowej 400,13 MHz, w zakresie spektralnym 4800 Hz, ok. 50 skanów na widmo. Widma węglowe z odsprzęgnięciem protonów ^{13}C wykonano przy częstotliwości rezonansowej 100,6 MHz, w zakresie 25000 Hz, ok. 500 skanów na widmo. Związki do analizy przygotowane zostały poprzez rozpuszczenie 50 mg próbki z 1 cm³ deuterowanego chloroformu CDCl_3 . Wszystkie widma wykonane zostały przy współpracy z Polską Akademią Nauk PAN, oddział w Poznaniu.

Analizy FT-IR

Widma w podczerwieni wykonano przy użyciu spektrofotometru Vertex 70 Bruker Optics. Związki w postaci stałej analizowano z wykorzystaniem metody odbiciowej przy użyciu przystawki ATR z kryształem diamentowym MIRacle. Związki w formie ciekłej analizowano w postaci filmu cieczy z użyciem płytek NaCl . Zakres pomiarowy spektrofotometru wynosił 4000 – 400 cm^{-1} , dokładność fotometryczna aparatu $\pm 0,2\%$ T, powtarzalność pomiarów $\pm 0,05\%$ T.

Analizy LC – MS

Przebieg reakcji syntezy opisywanych związków monitorowano przy pomocy metody LC-MS. Celem prowadzenia analiz było ustalenie wpływu czasu oraz temperatury reakcji na jej wydajność. Wykonano je przy użyciu systemu do chromatografii ciekłej UltiMate 3000 RSLC LC firmy Dionex, połączonego z potrójnym kwadrupulowym spektrometrem masowym PI 4000 QTRAP firmy AB Sciex. Rozdział chromatograficzny przeprowadzono w odwróconym układzie faz, stosując kolumnę Spherisorb ODS2 (wymiary kolumny: 50 mm x 4,6 mm, rozmiar cząstek 5 μm) firmy Waters. Faza ruchoma zastosowana do analizy

zawierała 5 mmoli octanu amonu na litr mieszaniny wody i metanolu. Szybkość przepływu fazy ruchomej wynosiła 0,6 ml/min. Stosowano gradient rozpuszczalników, rozpoczynając od roztworu zawierającego 20% wody i 80% metanolu, w czasie 2 minut przechodząc liniowo do 100% metanolu, z 4,5 minutowym okresem wstrzymania. Okres pomiędzy kolejnymi nastrzyknięciami wynosił 10 minut. Spektrometr masowy był wyposażony w interfejs elektrorozpylania działający w trybie jonów dodatnich. Ciśnienie gazu kurtynowego wynosiło 10 psi, gazu rozpylającego 40 psi, gazu pomocniczego 40 psi. Temperatura podczas elektrorozpylania wynosiła 400°C, a napięcie aerozolu jonowego 5500 V [170].

Analiza rozpuszczalności

Badanie rozpuszczalności przeprowadzono przez rozpuszczenie 0,1 g zsyntezowanego związku w 1 cm³ wybranego rozpuszczalnika organicznego lub wody. Rozpuszczalność dobra oznaczała całkowite rozpuszczenie związku w 1 cm³ wybranego rozpuszczalnika. Słaba rozpuszczalność oznaczała rozpuszczenie naważki związku w 3 cm³ rozpuszczalnika. nierozpuszczenie substancji w 3 cm³ rozpuszczalnika oceniano jako brak rozpuszczalności.

Analiza za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC)

Do monitorowania postępu reakcji zastosowano chromatografię cienkowarstwową TLC. W tym celu wyznaczone zostały współczynniki R_f badanych związków. Jako fazę stacjonarną wykorzystywano płytki aluminiowe Silicagel DC-60F₂₅₄, Merck. Jako fazę rozwijającą używano mieszaniny rozpuszczalników aceton : chloroform : octan etylu (1:1:1) (v:v:v). Otrzymane chromatogramy wywoływano przy użyciu lampy UV o długości fali 254 nm oraz w komorze jodowej.

Analiza elementarna

Kompleksy ekstrahentów z badanymi jonami metali zsyntezowane metodą *in situ* poddane zostały analizie elementarnej celem określenia ich składu pierwiastkowego. Próbkę została zważona w cynowych kapsułkach (ok. 4 mg) i wprowadzone do reaktora za pomocą autosamplera razem z odpowiednią, ściśle określoną porcją tlenu. Po spaleniu

w temperaturze 900 – 1000°C, gazy spalinowe zostały przetransportowane w przepływie helu do drugiego pieca reaktora wypełnionego miedzią, a następnie przez pułpkę wodną na kolumnę chromatograficzną, która oddzieliła od siebie poszczególne produkty. Ostatecznie rozdzielone gazy wykryto dzięki detektorowi przewodności cieplnej (TCD – ang. Thermal Conductivity Detector). Program do analizy danych – Thermo Scientific Eager Xperience automatycznie wygenerował i wyświetlił kompletny raport na końcu każdego cyklu pomiarowego. Analiza elementarna została wykonana we współpracy z Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii przy użyciu analizatora elementarnego Flash 2000 firmy Thermo Fisher Scientific.

3. Metodyka badań ekstrakcyjnych

Dla wszystkich otrzymanych związków przeprowadzono podstawowe badania ekstrakcyjne. Celem badań było określenie zdolności ekstrakcyjnych tych związków względem jonów Zn(II), Cu(I), Cu(II), Fe(II) oraz Fe(III). Ekstrakcję prowadzono w cylindrach miarowych o objętości 50 cm³, z użyciem wytrząsarki ramieniowej Bio-Mix BWR 04. Temperatura ekstrakcji wynosiła 21 – 23 °C. Stosunek fazy organicznej do wodnej był stały i wynosił 1. Po zakończeniu ekstrakcji obie fazy rozdzielono. Uzyskana faza wodna była analizowana pod względem zawartości ekstrahowanych jonów metali.

Oznaczenie zawartości jonów metali w fazie wodnej przed i po ekstrakcji

Analizę zawartości jonów metali w roztworach wodnych przed i po ekstrakcji przeprowadzono przy użyciu absorpcyjnego spektrometru atomowego. Jako gaz zasilający stosowano mieszaninę gazów acetylen – powietrze. Walidacja metody pomiarowej oparta była na wyznaczeniu krzywych wzorcowych dla każdego metalu, na podstawie odpowiednich roztworów wzorcowych o stężeniu 1000 mg metalu na 1 dm³. Analizowane próbki faz wodnych przed pomiarem były rozcieńczane do stężenia 1 mg/dm³ metalu. Każdy pomiar powtarzano trzykrotnie, a dokładność poszczególnych pomiarów wynosiła ± 0,1 mmol/dm³.

3.1. Określenie czasu potrzebnego do ustalenia się stanu równowagi ekstrakcji

Celem badania było określenie czasu wytrząsania potrzebnego do ustalenia się stanu równowagi ekstrakcji. Badany czas wytrząsania wynosił od 1 do 60 minut. Fazę wodną stanowił roztwór wybranych jonów metali o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$, przy stężeniu jonów chlorkowych wynoszącym 4 mol/dm^3 . Fazę organiczną stanowił roztwór ekstrahenta o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, w wybranym rozpuszczalniku. Stosunek fazy organicznej do wodnej (O:W) wynosił 1.

3.2. Badanie wpływu stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów metali

Badania wpływu stężenia jonów chlorkowych zostały przeprowadzone dla stałego stężenia jonów metali, wynoszącego $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Badania prowadzono przy:

- różnym stężeniu jonów chlorkowych ($0 - 4 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$) i stałej aktywności wody ($a_w = 0,832$) regulowanej dodatkiem soli NaNO_3 oraz LiNO_3 (Tabela 6);
- różnym stężeniu jonów chlorkowych ($0 - 4 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$) i stałej aktywności wody ($a_w = 0,835$) regulowanej dodatkiem soli NaNO_3 oraz LiNO_3 oraz stałym stężeniu kwasu mineralnego ($0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$) (Tabela 7).

Stosunek fazy organicznej do wodnej (O:W) wynosił 1. Jako rozpuszczalnik organiczny stosowano toluen z 10% lub 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu lub heptan z 10% lub 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu.

Tabela 6. Skład fazy wodnej stosowanej do badań podstawowych ekstrakcji przy zmiennym stężeniu Cl⁻; pH = 3,5; $a_w = 0,832$; I = 4 mol/dm^3

Stężenie [mol/dm^3]			a_w	I [mol/dm^3]
NaCl	NaNO ₃	LiNO ₃		
4,00	-	-	0,832	4,0
3,50	0,18	0,32	0,832	4,0
3,00	0,36	0,64	0,832	4,0
2,50	0,54	0,96	0,832	4,0
2,00	0,73	1,27	0,832	4,0
1,50	0,85	1,65	0,832	4,0
1,00	1,03	1,97	0,832	4,0
0,50	1,20	2,30	0,832	4,0
0,10	1,33	2,57	0,832	4,0
0,01	1,36	2,63	0,832	4,0
-	1,36	2,64	0,832	4,0

Tabela 7. Skład fazy wodnej stosowanej do badań podstawowych ekstrakcji przy zmiennym stężeniu Cl⁻; HNO₃ = 0,5 mol/dm³; a_w = 0,835; I = 4 mol/dm³

Stężenie [mol/dm ³]				a _w	I [mol/dm ³]
NaCl	HNO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃		
4,00	0,50	-	-	0,811	4,5
3,50	0,50	-	-	0,835	4,0
3,00	0,50	0,50	-	0,835	4,0
2,50	0,50	0,64	0,36	0,835	4,0
2,00	0,50	0,82	0,68	0,835	4,0
1,50	0,50	0,95	1,05	0,835	4,0
1,00	0,50	1,08	1,42	0,835	4,0
0,50	0,50	1,26	1,74	0,835	4,0
0,10	0,50	1,40	2,00	0,835	4,0
0,01	0,50	1,44	2,05	0,835	4,0
-	0,50	1,44	2,06	0,835	4,0

3.3. Badanie wpływu stężenia HCl na wydajność ekstrakcji jonów metali przy stałym stężeniu Cl⁻

Badania wpływu stężenia HCl przeprowadzono przy stałym stężeniu jonów metali (0,01 mol/dm³) oraz jonów chlorkowych (4 mol/dm³). Stałą wartość stężenia jonów chlorkowych uzyskiwano przez odpowiedni dodatek NaCl i HCl. Fazę organiczną stanowił roztwór ekstrahenta o stężeniu 0,1 mol/dm³. Stosowanym rozpuszczalnikiem był toluen z 10% lub 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu oraz heptan z 10% lub 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Stosunek fazy organicznej do wodnej (O:W) wynosił 1. Molowe składy roztworów wodnych używanych w badaniach ekstrakcyjnych przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Skład fazy wodnej stosowanej do badań podstawowych ekstrakcji przy stałym stężeniu Cl⁻

Stężenie [mol/dm ³]		
M ⁿ⁺	HCl	NaCl
0,01	4,0	0,0
0,01	3,0	1,0
0,01	2,0	2,0
0,01	1,0	3,0
0,01	0,5	3,5
0,01	0,0	4,0

3.4. Badanie wpływu stężenia HCl na wydajność ekstrakcji jonów metali przy różnym stężeniu Cl⁻

Badanie wpływu stężenia HCl prowadzono bez dodatku NaCl. Faza wodna zawierała stałe stężenie jonów metalu (0,01 mol/dm³) oraz różne stężenie HCl (0,1 – 6 mol/dm³). Fazę organiczną stanowił roztwór ekstrahenta o stężeniu 0,1 mol/dm³ w wybranym rozpuszczalniku. Stosunek fazy organicznej do wodnej wynosił 1.

3.5. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji

W badaniach wpływu stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji jako fazę organiczną zastosowano roztwór ekstrahenta o stężeniu 0,01 – 0,1 mol/dm³. Stosowanym rozpuszczalnikiem organicznym był toluen z 10% lub 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu lub heptan z 10% lub 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Jako fazę wodną zastosowano roztwór o stałym stężeniu jonów wybranego metalu (0,01 mol/dm³). Na podstawie wcześniej uzyskanych wyników badań wybrane zostało najkorzystniejsze stężenie jonów chlorkowych. Stosunek fazy organicznej do wodnej (O:W) wynosił 1.

3.6. Badanie pojemności ekstrakcyjnej

W celu wyznaczenia pojemności ekstrakcyjnej badanych związków sporządzono serię wodnych roztworów wzorcowych o różnym stężeniu jonów metalu, wynoszącym 0,01 – 0,1 mol/dm³. Stężenie jonów chlorkowych było stałe i dobrane w oparciu o wcześniejsze wyniki badań. Ekstrahent rozpuszczony był w wybranym rozpuszczalniku. Stężenie ekstrahenta w przygotowanych roztworach organicznych wynosiło 0,1 mol/dm³. Stosunek fazy organicznej do wodnej był stały (O : W = 1).

3.7. Dobór reekstrahenta

Dobór reekstrahenta przeprowadzono dla tych ekstrahentów, dla których uzyskano najlepsze wyniki ekstrakcyjne. Naładowaną fazę organiczną umieszczano w cylindrze

miarowym na 50 cm³ i wytrząsano przez 30 minut wraz z odpowiednio dobraną fazą reekstrahującą, w stosunku faz O : W = 1. Badano różne rodzaje i stężenia faz reekstrahujących: woda oraz H₂SO₄, HCl, Na₂SO₄, HNO₃ lub NaNO₃.

3.8. Badania nad selektywną ekstrakcją

Dla związków, dla których uzyskano najlepsze wyniki, przeprowadzono badanie selektywności ekstrakcji jonów Zn(II), Cu(II) lub Fe(II) w obecności jonów Fe(III), oraz jonów Cu(I) w obecności jonów Cu(II). W tym celu sporządzono roztwór wodny zawierający 0,01 mol/dm³ jonów cynku(II), miedzi(II) lub żelaza(II) i 0,01 mol/dm³ jonów żelaza(III) oraz roztwór zawierający 0,01 mol/dm³ jonów miedzi(I) i miedzi(II). Ponadto faza wodna zawierała HCl w stężeniu 0,01 – 6 mol/dm³. Fazę organiczną stanowił roztwór ekstrahenta o stężeniu 0,1 mol/dm³ w wybranej mieszaninie rozpuszczalników. Stosunek fazy organicznej do wodnej wynosił O : W = 1.

4. Obliczenia zastosowane w badaniach ekstrakcyjnych

Stężenie jonów metalu w fazie organicznej wyznaczone zostało poprzez bilans masowy stężeń pomiędzy fazą wodną przed i po ekstrakcji. Pozwoliło to na zdefiniowanie współczynnika podziału D jako:

$$D = \frac{\sum[M^{n+}]_{org}}{\sum[M^{n+}]_{aq}} \quad [11]$$

gdzie:

$\sum[M^{n+}]_{org}$ – suma stężeń jonów M^{n+} występujących w fazie organicznej (mol/dm³);

$\sum[M^{n+}]_{aq}$ – suma stężeń jonów M^{n+} występujących w fazie wodnej (mol/dm³).

Drugą z obliczonych wartości był procent ekstrakcji wyznaczony przy pomocy wzoru:

$$\%E = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100 \quad [12]$$

gdzie:

V_{aq} – objętość fazy wodnej (dm^3),

V_o – objętość fazy organicznej (dm^3),

D – współczynnik podziału obliczony dla badanych jonów metalu.

Szersza charakterystyka wzorów stosowanych do obliczenia współczynnika D oraz procentu ekstrakcji znajduje się w podrozdziale 3.2.2. części teoretycznej niniejszej pracy.

Ponadto, konieczne było wyznaczenie procentu reekstacji. W tym celu posłużono się wzorem:

$$\%R = \frac{\sum[M^{n+}]_{aq}}{D} \times 100 \quad [13]$$

gdzie:

$\sum[M^{n+}]_{aq}$ – suma stężeń jonów M^{n+} występujących w fazie odbierającej (mol/dm^3),

D – współczynnik podziału obliczony dla badanych jonów metalu.

Ponadto do oceny selektywności badanych ekstrahentów względem jonów metali posłużono się współczynnikiem separacji, opisanym wzorem:

$$S_{\frac{M_1^{n+}}{M_2^{n+}}} = \frac{D_1}{D_2} \quad [14]$$

We wzorze tym:

D_1 – współczynnik podziału obliczony dla jonów metalu M_1^{n+} ;

D_2 – współczynnik podziału obliczony dla jonów metalu M_2^{n+} .

5. Badanie zdolności przenoszenia kwasu do fazy organicznej przez ekstrahenty

W celu zbadania zdolności przenoszenia kwasu do fazy organicznej przez ekstrahenty przygotowano serię roztworów wodnych zawierających od 0,1 do 4 mol/dm³ HCl. Ekstrakcję prowadzono przez 30 minut w stosunku objętościowym faz 1:1. Fazę organiczną stanowił roztwór ekstrahenta o stężeniu 0,1 mol/dm³ w wybranym rozpuszczalniku. Po zakończeniu wytrząsania obie fazy rozdzielono i przystąpiono do ilościowego oznaczenia kwasu przeniesionego do fazy organicznej.

Metodą wybraną do ilościowego oznaczenia kwasu była metoda miareczkowa, z wykorzystaniem jako wskaźnika 0,3% roztworu błękitu bromotymolowego w etanolu. Jako titrant stosowano wodny roztwór NaOH (0,001 mol/dm³). Z fazy organicznej pobierano przy pomocy pipety automatycznej próbkę wielkości 0,01 cm³ i rozpuszczano ją w 20 cm³ etanolu, a następnie miareczkowano titrantem aż do trwałej zmiany zabarwienia roztworu z żółtego na żółto-zielony. Każdą próbę miareczkowano do uzyskania trzech porównywalnych wyników. Obliczony błąd pomiarowy nie przekraczał 5%.

Stężenie kwasu w fazie organicznej obliczano z następującego wzoru:

$$C = \frac{V_{NaOH} - V_0}{V_p} \times C_{NaOH} \quad [15]$$

gdzie:

V_{NaOH} – objętość titranta zużyta na zmiareczkowanie próby (cm³);

V_0 – objętość titranta zużyta na zmiareczkowanie próby ślepej (cm³);

V_p – objętość fazy organicznej pobrana do badania (cm³);

C_{NaOH} – stężenie titranta (mol/dm³).

6. Inne metody usuwania jonów metali z roztworów wodnych

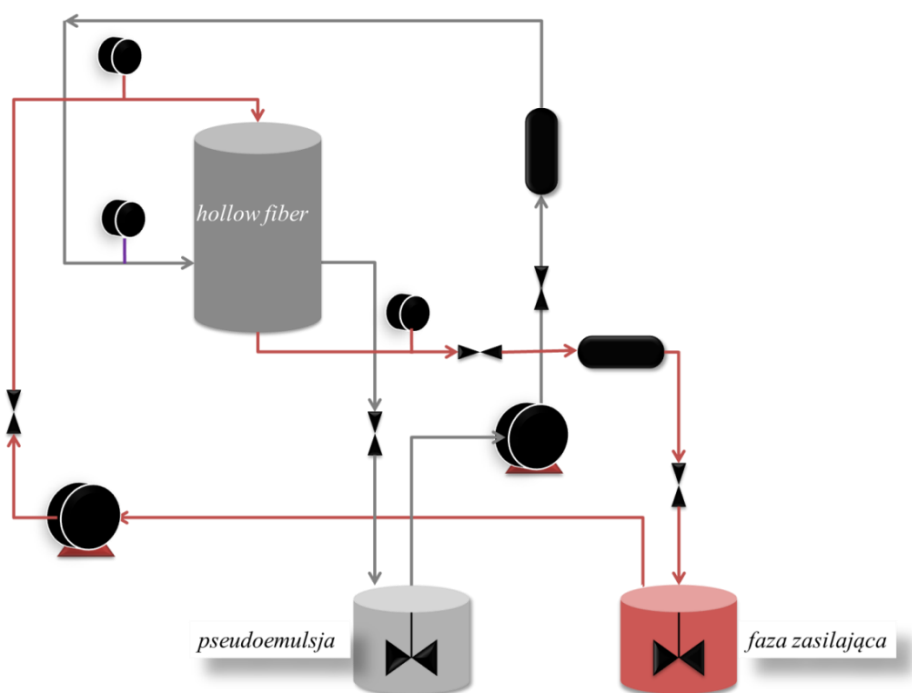
Wybrane spośród otrzymanych związków zostały poddane badaniom usuwania jonów metali z roztworów wodnych metodami alternatywnymi do klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Do zastosowanych metod należały: ekstrakcja w membranach hollow fiber w wariacie pseudoemulsyjnym oraz mikroekstrakcja enkapsulowanym ekstrahentem.

6.1. Ekstrakcja w membranach hollow fiber

Ekstrakcję w membranach hollow fiber w układzie PEHFSD przeprowadzono na Uniwersytecie Technicznym w Lizbonie. W badaniach wykorzystano moduł membranowy Liqui-Cel® Extra-Flow G501 2,5 in. 8 in., Celgrad, USA. Charakterystykę modułu membranowego przedstawiono w tabeli 9, natomiast schemat instalacji na rysunku 14.

Tabela 9. Charakterystyka modułu membranowego

Typ	G501
Długość modułu	28 cm
Całkowita średnica modułu	7,7 cm
<ul style="list-style-type: none"> • zewnętrzna • wewnętrzna 	<ul style="list-style-type: none"> • 5,55 cm • 2,22 cm
Liczba włókien	10800
Typ włókien	Polipropylen X50
Efektywna długość włókna	15,6 cm
Średnica wewnętrzna włókna	214 μm
Średnica zewnętrzna włókna	300 μm
Wielkość porów	0,03 μm
Porowatość	40 %
Krętość porów	2,6
Wewnętrzna powierzchnia międzyfazowa	1,13 m^2
Stosunek powierzchni do objętości	28 cm^2/cm^3



Rys. 14. Schemat układu do badań PEHFSD stosowanego w prowadzonych badaniach

Badana faza zasilająca zawierała 0,3, 1 lub 5 g/dm³ jonów Zn(II), 1 mol/dm³ NaCl oraz 1 mol/dm³ HCl. Przepływ fazy wodnej ($V = 800 \text{ cm}^3$) wynosił 280-320 cm³/min. Faza organiczna zawierała 0,1 mol/dm³ ekstrahenta rozpuszczonego w toluenie, heptanie lub mieszaninie rozpuszczalników: toluenie lub heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Faza organiczna ($V = 400 \text{ cm}^3$) wraz z fazą odbierającą ($V = 400 \text{ cm}^3$) tworzyły fazę pseudoemulsyjną o objętości 800 cm³. Fazę odbierającą stanowił 1% wodny roztwór Na₂SO₄. Faza pseudoemulsyjna pompowana była do modułu membranowego przy jednoczesnym stałym mieszaniu mechanicznym. W module membranowym pseudoemulsja została skontaktowana z fazą wodną, dostarczaną do wnętrza kapilar membrany przy pomocy drugiej pompy. Proces trwał do momentu ustalenia się stałej równowagi w roztworze wodnym. Stężenie jonów cynku(II) w fazie wodnej kontrolowano przy użyciu absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Do analizy wyników niezbędne było wyznaczenie ogólnego współczynnika przenikania masy Zn(II) K_p . Dla modelu transportu jonów występującego w metodzie PEHFSD, K_p wyznaczono ze wzoru:

$$K_p = -\frac{u_w r_1}{2L} \ln \left[1 - \left(\frac{S}{Q_w} \right) \right] \quad [16]$$

gdzie:

u_w – prędkość liniowa;

r_1 – promień wewnętrzny włókna polimerowego kontaktora;

L – długość włókna polimerowego kontaktora;

Q_w – natężenie przepływu;

S – współczynnik nachylenia prostej wyznaczonej dla zależności stężenia jonów metalu w fazie wodnej od czasu procesu.

Współczynnik S definiowany jest wzorem:

$$V_w \ln \frac{[Zn]_{w,0}}{[Zn]_w} = St \quad [17]$$

gdzie:

V_w – objętość fazy;

$[Zn]_{w,0}$ – stężenie jonów Zn(II) w początkowej fazie wodnej;

$[Zn]_w$ – stężenie jonów Zn(II) w fazie wodnej podczas procesu;

t – czas.

We wzorze na K_p uwzględniono opór warstwy granicznej fazy oraz opór membrany. Wyraża się to poprzez odwrotność współczynnika K_p :

$$\frac{1}{K_p} = \frac{1}{k_1} + \frac{r_1}{mk_m r_{lm}} = R_w + R_m \quad [18]$$

gdzie:

R_w – opór w warstwie granicznej fazy;

R_m – opór membrany;

k_l – współczynnik przenikania masy dla warstwy granicznej;

k_m – współczynnik przenikania masy dla membrany;

r_{lm} – promień wewnętrzny włókna polimerowego kontaktora będący średnią logarytmiczną dla wszystkich włókien;

m – współczynnik podziału ($[Zn]_{org}/[Zn]_w$).

W badaniach wzięto pod uwagę możliwość przenikania przenośnika organicznego do fazy wodnej. Posłużono się analizą UV-VIS, która umożliwiła określenie stężenia ekstrahenta w próbkach wodnych. Analizę UV-VIS wykonano w zakresie widmowym 200 – 999 nm na spektrofotometrze 1601 PC firmy Shimadzu. Roztwory do analizy przygotowano poprzez rozcieńczenie pobranej próbki fazy odbierającej ($V = 0,2 \text{ cm}^3$) w 4 cm^3 metanolu. Jako odnośnik zastosowano metanolowy roztwór badanego ekstrahenta ($1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$). Molowy współczynnik absorpcji ε wyznaczony dla odnośnika ($\lambda_{\max} = 356 \text{ nm}$) wynosił 3109,71. Próbki fazy odbierającej pobierano po upływie 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 i 60 minut trwania procesu. Na podstawie uzyskanych danych obliczono molowy współczynnik absorpcji:

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l} \quad [19]$$

gdzie:

ε – molowy współczynnik absorpcji,

A – absorbancja,
 c – stężenie substancji wzorcowej,
 l – grubość kuwety.

Dzięki wyznaczonym molowym współczynnikom absorbancji, możliwe było obliczenie stężenia przenośnika w badanej próbce wodnej. W tym celu posłużono się wzorem:

$$c_i = \frac{\left[\left(\frac{A}{\varepsilon \cdot l}\right) \cdot V_{rozcz.}\right]}{V_p} \quad [20]$$

gdzie:

c_i – stężenie przenośnika w badanej próbce;
 A – absorbancja;
 ε – molowy współczynnik absorbancji;
 l – grubość kuwety;
 $V_{rozcz.}$ – objętość, do jakiej rozcieńczono próbkę;
 V_p – objętość próbki.

Analiza napięcia międzyfazowego

Dla wybranego związku (EH-4-IA) przeprowadzono analizę równowagowego napięcia międzyfazowego na granicy ciecz-ciecz. Podczas analizy wykorzystano metodę pierścienia Du Noüy'a w wersji pull. Badania wykonano tensjometrem K12 marki Krüss, przy użyciu pierścienia platynowego (wymiary pierścienia: $R = 9,545$ mm, $r = 0,185$ mm). Błąd pomiarowy tensjometru w temperaturze prowadzenia pomiarów (21°C) wynosił $0,01$ nN/m, a odchylenie pomiędzy pomiarami wynosiło $0,03 - 0,18$ mN/m. Fazę organiczną stanowił roztwór ekstrahenta w toluenie lub heptanie. Fazę wodną stanowiła woda destylowana, 2 mol/dm³ roztwór HCl, 2 mol/dm³ roztwór NaCl lub mieszanina 1 mol/dm³ HCl + 1 mol/dm³ NaCl. W celu wzajemnego wysycenia faz przed przeprowadzeniem analizy napięcia międzyfazowego, oba roztwory wytrząsano przez 4 godziny w temperaturze 21°C , a następnie pozostawiono na dobę do rozdzielania. Objętości badanych fazy były równe i wynosiły 10 cm³.

6.2. Mikroekstrakcja w kapsułkach polimerowych

Do badania mikroekstrakcji z wykorzystaniem kapsułek polimerowych wybrano ekstrahenty EH-3-IA oraz EH-4-IA. Badania przeprowadzono względem jonów Cu(II) oraz Zn(II). Pierwszym krokiem była synteza mikrokapsułek zawierających wybrany ekstrahent w otoczce polimerowej zbudowanej ze styrenu i diwinylobenzenu na drodze polimeryzacji suspensyjnej.

Synteza mikrokapsulek zawierających enkapsulowany ekstrahent

Monomerami zastosowanymi w reakcji polimeryzacji był styren oraz diwinylobenzen. Przed reakcją monomery zostały oczyszczone z inhibitora polimeryzacji poprzez przemycie 0,5% roztworem wodnym NaOH, a następnie osuszone MgSO₄ w przeciągu 0,5 h w temperaturze 4°C. Faza rozproszona (nieciągła) zawierała 41% styrenu, 39% diwinylobenzenu oraz 20% wybranego ekstrahenta w toluenie. Ponadto do reakcji jako inicjatora polimeryzacji użyto nadtlenek benzoilu (0,4 g). Faza rozpraszająca (ciągła, 200 ml) oprócz wody zawierała również czynniki dyspergujące: gumę arabską (1% v/v) oraz alkohol poliwinylowy (1% v/v). Syntezę przeprowadzono w atmosferze azotu, w szklanym reaktorze zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło mechaniczne. Pierwszym krokiem było umieszczenie w reaktorze fazy ciągłej. Prędkość obrotów mieszadła wynosiła 400 rpm, a zadana temperatura 75°C. Następnie dodano fazę nieciągłą, wstępnie ogrzaną do temperatury 50°C (2,72 g styrenu, 2,79 g diwinylobenzenu, 0,4 inicjatora, 0,96g ekstrahenta), która uległa zdyspergowaniu w fazie ciągłej. Reakcję prowadzono 3 h w temperaturze 75°C. Otrzymane mikrokapsułki odsączono próżniowo i przemywano wielokrotnie wodą a następnie suszono.

Budowa mikrokapsulek została zbadana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Quanta 250. Dla otrzymanego materiału wykonana została również analiza termogravimetryczna oraz widma FT-IR i widma Ramana [171].

Badania mikroekstrakcyjne

Otrzymane mikrokapsułki zawierające związek EH-4-IA lub EH-3-IA poddano badaniom mikroekstrakcyjnym względem jonów Cu(II) i Zn(II). Próbki zawierające 0,1 g materiału polimerowego kontaktowano z 100 cm³ roztworu wodnego zawierającego jony metali. Mikroekstrakcję prowadzono na wytrząsarce IKA[®] KS 4000 ic control. W ramach badań scharakteryzowano następujące zależności:

- wpływ stężenia jonów metalu w zakresie 50 – 200 mg/dm³ (t = 120 min, T = 25°C, pH = 5);
- wpływ pH roztworu wodnego w zakresie 1 – 6 (t = 60 min; T = 25°C, [M(II)] = 50 mg/dm³);
- wpływ czasu wytrząsania w zakresie 1 – 120 minut (T = 25°C, pH = 5, [M(II)] = 50 mg/dm³);
- wpływ temperatury procesu: 25, 35 oraz 45°C (t = 60 min, pH = 5, [M(II)] = 50 mg/dm³);
- wpływ stężenia NaCl, w zakresie 0 – 4 mol/dm³ (t = 60 min; T = 25°C, pH = 5, [M(II)] = 50 mg/dm³);
- wpływ stężenia HCl, w zakresie 0 – 4 mol/dm³ (t = 60 min; T = 25°C, pH = 5, [M(II)] = 50 mg/dm³).

Stężenie jonów metali w roztworach po procesie mikroekstrakcji badano przy pomocy absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Otrzymane wyniki stanowiły podstawę do obliczenia zawartości jonów metali, jaka została wyekstrahowana. Wyrażono to następującym wzorem:

$$q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \quad [21]$$

gdzie:

q – ilość wyekstrahowanego metalu wyrażona w milimolach, przypadająca na 1 milimol materiału polimerowego;

c_0 – początkowe stężenie jonów metalu w roztworze [mg/dm³];

c – stężenie jonów metalu(II) w roztworze [mg/dm³];

V – objętość roztworu [dm³];

m – masa materiału polimerowego [g].

V. Część eksperymentalna – wyniki badań

1. Synteza *N*-hydroksypirydynokarboksyimidoamidów i ich *O*-alkilowanych pochodnych

Pierwszym etapem realizacji badań założonych w ramach pracy była synteza trzech izomerycznych *N*-hydroksypirydynokarboksyimidoamidów oraz ich dziewięciu *O*-alkilowanych pochodnych.

1.1. Synteza *N*-hydroksypirydynokarboksyimidoamidów

W wyniku reakcji oksymowania otrzymano trzy *N*-hydroksypirydynokarboksyimidoamidy. Surowe produkty miały postać białego (Py-2-AO) lub beżowego (Py-3-AO, Py-4-AO) ciała stałego. Związki zostały oczyszczone poprzez rekrystalizację z gorącego etanolu, a następnie zbadano ich temperatury topnienia i porównano z wartościami literaturowymi. Dane te, wraz z obliczonymi wydajnościami reakcji syntezy zamieszczono w tabeli 10. Temperatury topnienia zmierzono za pomocą aparatu kapilarnego MP90 Mettler Toledo. Zakres mierzonej temperatury topnienia wynosił 25-400°C, błąd pomiaru $\leq 0,5^\circ\text{C}$. Ponadto wykonano widma w podczerwieni, których analiza potwierdziła obecność pasm charakterystycznych dla badanych związków.

Tabela 10. Wydajności oksymowania i temperatura topnienia otrzymanych związków

Związek	Wydajność	Temperatura topnienia	Temperatura topnienia literaturowa
Py-2-AO	85%	120 – 122°C	120 – 124°C [172]
Py-3-AO	77%	132 – 134°C	130 – 135°C [173]
Py-4-AO	83%	129 – 131°C	128 – 133°C [174]

1.2. Synteza *N'*-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów

W wyniku reakcji *O*-alkilowania *N*-hydroksypirydynokarboksyimidoamidów trzema różnymi czynnikami alkilującymi, otrzymano dziewięć nowych *N'*-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów. Dla badań ekstrakcyjnych kluczowym aspektem było dokładne oczyszczenie związków po reakcji syntezy. W tym celu posłużono się dwiema metodami:

chromatografią kolumnową oraz destylacją próżniową. Wydajności reakcji obliczone dla produktów oczyszczonych tymi dwiema metodami przedstawiono w tabeli 11. Dodatkowo tabela 11 zawiera informacje o temperaturach wrzenia produktów, ich postaci fizycznej oraz charakterystycznym współczynniku R_f .

Tabela 11. Podsumowanie reakcji O-alkilowania

Związek	Metoda oczyszczenia			Barwa, stan skupienia	R_f
	Destylacja próżniowa		Kolumna chromatograficzna		
	Temperatura wrzenia [°C]	Wydajność reakcji [%]	Wydajność reakcji [%]		
EH-2-IA	80	48	70	Jasnozółty, oleisty	0,67
EH-3-IA	120	50	82	Żółty, oleisty	0,68
EH-4-IA	150	32	85	Żółty, oleisty	0,69
D-2-IA	155	41	75	Żółty, stały	0,66
D-3-IA	130	22	78	Żółtopomarańczowy, stały	0,67
D-4-IA	115	17	80	Żółtopomarańczowy, oleisty*	0,68
O-2-IA	135	46	73	Jasnozółty, oleisty	0,61
O-3-IA	105	70	91	Żółty, stały	0,62
O-4-IA	90	59	79	Żółty, stały	0,63

* - olej krystalizujący w temperaturze 23°C

Stwierdzono, że zastosowanie kolumny chromatograficznej jako metody oczyszczenia przyczynia się do osiągnięcia znacznie większych wydajności reakcji, zapewniając przy tym wysoką czystość produktu. W przypadku destylacji próżniowej drastyczne warunki tej metody powodowały rozkład części produktu. Z tych powodów oczyszczanie na kolumnie chromatograficznej zostało przyjęte jako główna metoda oczyszczania związków po reakcji.

W kolejnym kroku oczyszczone związki poddane zostały analizie potwierdzającej ich strukturę chemiczną. Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR) pozwoliła potwierdzić występowanie charakterystycznych grup funkcyjnych w badanych związkach. Dalsze analizy obejmowały wykonanie protonowych i węglowych widm jądrowego rezonansu magnetycznego, na podstawie których potwierdzono dokładną strukturę związków. Dodatkowa informacja pochodząca z analizy przy użyciu spektrometru masowego również potwierdziła uzyskanie oczekiwanych związków. Dane dotyczące analiz spektroskopowych zawiera tabela 12.

Tabela 12. Dane spektroskopowe otrzymanych *N'*-alkilooksypirydynokarboksylimidoamidów

<u>EH-2-IA</u>
<p>FT-IR [cm⁻¹]: 3511, 3394, 1643, 1590, 1547, 1148, 946, 793.</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,90-0,95 (CH₃, dd, 6H); 1,25-1,33 (CH₂, m, 8H); 1,55-1,56 (CH; ttt, 1H); 3,37-3,62 (OCH₂, d, 2H); 6,90 (NH₂, s, 2H); 7,41-7,50 (H_{py}, d, 2H); 8,10-8,57 (H_{py}, d, 2H).</p> <p>¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 11,9; 14,1; 23; 23,5; 29,6; 30,6; 38,3 (C-C); 75,6 (O-C); 120,7 (C_{py-3}); 125,3 (C_{py-5}); 136,1 (C_{py-4}); 149,1 (C_{py-6}); 149,4 (C_{py-2}); 164 (C=N).</p> <p>MS(ESI) m/z [M+H]⁺: 250,2.</p>
<u>EH-3-IA</u>
<p>FT-IR [cm⁻¹]: 3472, 3315, 1637, 1595, 1126, 941, 811.</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88-0,96 (CH₃, dd, 6H); 1,25-1,31 (CH₂, m, 8H); 1,74 (CH; ttt, 1H); 3,37-3,62 (OCH₂, d, 2H); 6,90 (NH₂, s, 2H); 7,53 (H_{py}, dd, 1H); 8,09 (H_{py}, d, 1H), 8,60 (H_{py}, d, 1H), 8,82 (H_{py}, s, 1H).</p> <p>¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 17,0; 22,7; 26,8; 31,2; 32,1; 34,6; 78,1 (O-C); 122,6 (C_{py-3}); 123,9 (C_{py-5}); 134,1 (C_{py-4}); 148,4 (C_{py-2}); 151,0 (C_{py-6}); 164 (C=N).</p> <p>MS(ESI) m/z [M+H]⁺: 250,2.</p>
<u>EH-4-IA</u>
<p>FT-IR [cm⁻¹]: 3472, 3318, 1638, 1602, 1503, 1106, 941, 831.</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,90-0,95 (CH₃, dd, 6H); 1,25-1,35 (CH₂, m, 8H); 1,55-1,56 (CH; ttt, 1H); 3,37-3,62 (OCH₂, d, 2H); 6,90 (NH₂, s, 2H); 7,71-7,72 (H_{py}, d, 2H); 8,65-8,66 (H_{py}, d, 2H).</p> <p>¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 11,9; 14,1; 23; 23,5; 29,6; 30,6; 38,3 (C-C); 75,6 (O-C); 122,2 (C_{py-5}); 122,2 (C_{py-3}); 139,0 (C_{py-4}); 149,4 (C_{py-6}); 149,4 (C_{py-2}); 164 (C=N).</p> <p>MS(ESI) m/z [M+H]⁺: 250,2.</p>
<u>D-2-IA</u>
<p>FT-IR [cm⁻¹]: 3471, 3395, 1604, 1590, 1547, 1148, 937, 793.</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88-0,90 (CH₃, t, 3H); 1,31-1,53 (CH₂, m, 16H); 3,53-3,55 (OCH₂, t, 2H); 6,90 (NH₂, s, 2H); 7,41-7,50 (H_{py}, d, 2H); 8,10-8,57 (H_{py}, d, 2H).</p> <p>¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,7; 25,6; 27,6; 29,3; 29,6; 29,7; 29,9; 75,2 (O-C); 120,7 (C_{py-3}); 125,3 (C_{py-5}); 136,1 (C_{py-4}); 149,1 (C_{py-6}); 149,4 (C_{py-2}); 164 (C=N).</p> <p>MS(ESI) m/z [M+H]⁺: 278,2.</p>
<u>D-3-IA</u>
<p>FT-IR [cm⁻¹]: 3377, 3292, 1593, 1572, 1122, 936, 812.</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88-0,90 (CH₃, t, 3H); 1,26-1,53 (CH₂, m, 16H); 3,53-3,55 (OCH₂, t, 2H); 6,90 (NH₂, s, 2H); 7,53 (H_{py}, dd, 1H); 8,09 (H_{py}, d, 1H), 8,60 (H_{py}, d, 1H), 8,82 (H_{py}, s, 1H).</p> <p>¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,7; 25,6; 27,6; 29,3; 29,6; 29,7; 29,9; 75,2 (O-C); 123,5 (C_{py-3}); 123,9 (C_{py-5}); 134,1 (C_{py-4}); 148,4 (C_{py-2}); 151,0 (C_{py-6}); 164 (C=N).</p> <p>MS(ESI) m/z [M+H]⁺: 278,2.</p>
<u>D-4-IA</u>
<p>FT-IR [cm⁻¹]: 3468, 3317, 1637, 1602, 1543, 1128, 951, 832.</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88-0,90 (CH₃, t, 3H); 1,26-1,53 (CH₂, m, 16H); 3,53-3,55 (OCH₂, t, 2H); 6,90 (NH₂, s, 2H); 7,71 (H_{py}, d, 2H); 8,66 (H_{py}, d, 2H).</p> <p>¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,7; 25,6; 27,6; 29,3; 29,6; 29,7; 29,9; 75,2 (O-C); 122,2 (C_{py-3}); 122,3 (C_{py-5}); 149,3 (C_{py-6}); 149,4 (C_{py-2}); 151,0 (C_{py-4}); 164 (C=N).</p> <p>MS(ESI) m/z [M+H]⁺: 278,2.</p>
<u>O-2-IA</u>
<p>FT-IR [cm⁻¹]: 3504, 3343, 1625, 1566, 1147, 946, 793.</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88-0,90 (CH₃, t, 3H); 1,31-1,53 (CH₂, m, 12H); 3,53-3,55 (OCH₂, t, 2H); 6,90 (NH₂, s, 2H); 7,41-7,50 (H_{py}, d, 2H); 8,10 (H_{py}, d, 2H), 8,57 (H_{py}, d, 2H).</p> <p>¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,7; 25,6; 27,6; 29,3; 29,6; 31,8; 75,2 (O-C); 120,7 (C_{py-3}); 125,3 (C_{py-5}); 136,1 (C_{py-4}); 149,1 (C_{py-6}); 149,4 (C_{py-2}); 164 (C=N).</p> <p>MS(ESI) m/z [M+H]⁺: 250,2.</p>

O-3-IA

FT-IR [cm⁻¹]: 3465, 3367, 1595, 1565, 1124, 941, 811.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88-0,90 (CH₃, t, 3H); 1,29-1,53 (CH₂, m, 12H); 3,53-3,55 (OCH₂, t, 2H); 6,90 (NH₂, s, 2H); 7,53 (H_{py}, dd, 1H); 8,09 (H_{py}, d, 1H), 8,60 (H_{py}, d, 1H), 8,82 (H_{py}, s, 1H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,7; 25,6; 27,6; 29,3, 29,6; 29,7; 29,9; 75,2 (O-C); 123,9 (C_{py-3}); 123,5 (C_{py-5}); 134,1 (C_{py-4}); 148,4 (C_{py-2}); 151,0 (C_{py-6}); 164 (C=N).

MS(ESI) m/z [M+H]⁺: 250,2.

O-4-IA

FT-IR [cm⁻¹]: 3462, 3315, 1636, 1544, 1115, 958, 833.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88-0,90 (CH₃, t, 3H); 1,29-1,53 (CH₂, m, 12H); 3,53-3,55 (OCH₂, t, 2H); 6,90 (NH₂, s, 2H); 7,71 (H_{py}, d, 2H); 8,66 (H_{py}, d, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃) δ (ppm): 14,1; 22,7; 25,6; 27,6; 29,3, 29,6; 29,7; 29,9; 75,2 (O-C); 122,2 (C_{py-3}); 122,2 (C_{py-5}); 149,3 (C_{py-6}); 149,4 (C_{py-2}); 151,0 (C_{py-4}); 164 (C=N).

MS(ESI) m/z [M+H]⁺: 250,2.

1.3. Analiza rozpuszczalności *N'*-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów

Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika stanowił pierwszy etap prac wprowadzających do badań ekstrakcyjnych. Rozpuszczalnik musiał nie tylko doskonale rozpuszczać wybrany związek, lecz również umożliwiać szybki rozdział faz po przeprowadzonej ekstrakcji. W badaniu rozpuszczalności sprawdzono rozpuszczalniki nieorganiczne (woda), organiczne (toluen, heptan, heksan), rozpuszczalniki przemysłowe (Exxsol D80, Solvesso 100) i halogenoalkan (chloroform). Ponadto sprawdzono również wpływ dodatku modyfikatora (dekan-1-ol) na rozpuszczalność związków.

Wszystkie badane modelowe ekstrahenty okazały się być nierozpuszczalne w wodzie i słabo rozpuszczalne w dekan-1-olu. Wykazały natomiast dobrą rozpuszczalność w wymienionych wyżej rozpuszczalnikach organicznych i przemysłowych. Jednakże, w przypadku kilku spośród badanych związków otrzymany roztwór nie był całkowicie klarowny. Rozwiązaniem problemu okazał się 10% dodatek modyfikatora, jakim był dekan-1-ol. Stosowano go wobec dwóch wytypowanych rozpuszczalników organicznych: heptanu i toluenu. Dodatek ten pozwolił na uzyskanie całkowitej klarowności roztworu organicznego. Okazało się również, że poprawia on wydajności ekstrakcji. W wyniku przeprowadzonej analizy rozpuszczalności do badań ekstrakcyjnych wybrano dwa rodzaje rozpuszczalników: toluen z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu oraz heptan z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu.

2. Wyniki badań ekstrakcyjnych

Celem badań było wyznaczenie właściwości ekstrakcyjnych zsyntezowanych *N*-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów względem wybranych jonów metali z wodnych roztworów chlorkowych. W pracy skupiono się na ekstrakcji jonów Zn(II), Cu(I), Cu(II), Fe(II) i Fe(III). Pierwszym krokiem było przeprowadzenie badań wstępnych, w których określono zdolności ekstrakcyjne otrzymanych związków. W przypadku jonów Zn(II), Cu(I), Cu(II) były to roztwory wodne o pH = 3,5, natomiast w przypadku Fe(II) i Fe(III) roztwory o pH = 0,5. W dalszej części pracy przeprowadzono badania równowagowe w celu określenia wpływu czasu, stężenia HCl, metalu, jonów chlorkowych i ekstrahenta na procent ekstrakcji. Ustalono również optymalne warunki reekstrakcji jonów metalu z naładowanej fazy organicznej.

2.1. Ekstrakcja jonów Zn(II) z roztworów chlorkowych

Dla wszystkich zsyntezowanych związków przeprowadzono badania wstępne, mające na celu ocenę ich właściwości ekstrakcyjnych w stosunku do jonów Zn(II). W badaniach tych jako rozpuszczalnik organiczny zastosowano toluen z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Ekstrakcja jonów Zn(II) przebiegała z kwaśnego roztworu wodnego o stałej sile jonowej. Ponadto, roztwory wodne charakteryzowały się różnym stężeniem jonów chlorkowych. Na podstawie badań wstępnych wybrano grupę ekstrahentów, dla których przeprowadzono podstawowe badania ekstrakcyjne. Obejmowały one określenie czasu potrzebnego do ustalenia się stałej równowagi, wpływu stężenia jonów Zn(II) i Cl⁻ oraz stężenia ekstrahenta. Oprócz tego zbadano wpływ rodzaju rozpuszczalnika organicznego na wydajność ekstrakcji, wyznaczono pojemności badanych ekstrahentów, zbadano wpływ stężenia HCl oraz przedstawiono mechanizm ekstrakcji jonów Zn(II) [175].

Badania wstępne

Ekstrakcję przeprowadzono dla roztworów organicznych zawierających 0,1 mol/dm³ ekstrahenta rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Stosunek fazy

organicznej do wodnej wynosił 1, objętości faz wynosiły 5 cm³, a czas wytrząsania 30 minut. Fazę wodną stanowił roztwór jonów cynku(II) o stężeniu 0,01 mol/dm³, stałej aktywności wody $a_w = 0,832$ oraz stałej sile jonowej $I = 4 \text{ mol/dm}^3$. Stężenie jonów chlorkowych wynosiło 0 – 4 mol/dm³ a pH roztworów było równe 3,5. Wyniki badań wstępnych przedstawiono w tabeli 13.

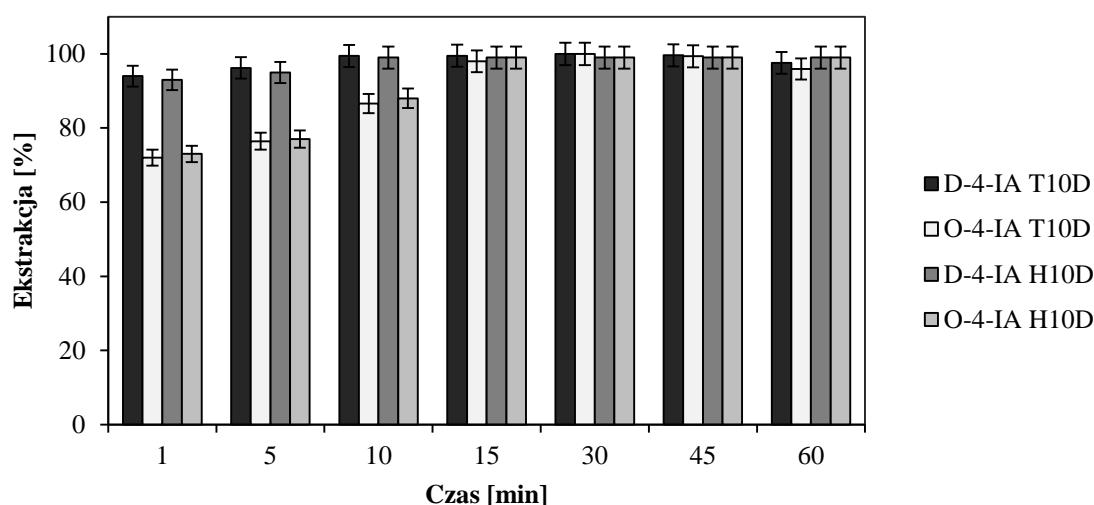
Tabela 13. Wpływ stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów cynku(II), zakres błędu $\leq 0,3$

Ekstrahent		EH-2-IA	EH-3-IA	EH-4-IA	D-2-IA	D-3-IA	D-4-IA	O-2-IA	O-3-IA	O-4-IA
Stężenie Cl ⁻ [mol/dm ³]	0,00	Ekstrakcja [%]								
		9	7	7	11	1	8	2	30	12
	0,01	12	7	7	3	35	15	3	35	27
	0,10	15	5	9	6	49	54	5	47	51
	0,50	19	7	17	12	55	85	14	67	83
	1,00	28	9	35	22	64	100	16	84	100
	1,50	31	10	34	9	65	100	15	82	100
	2,00	36	12	30	1	69	100	12	81	100
	2,50	26	9	23	1	61	100	7	70	100
	3,00	18	3	17	1	58	100	1	66	100
	3,50	17	1	15	1	58	100	1	65	100
4,00	17	1	15	1	58	100	1	65	100	

W oparciu o przedstawione powyżej dane stwierdzono, że związkami o największych właściwościach ekstrakcyjnych względem jonów Zn(II) są D-4-IA oraz O-4-IA. Dla związków tych w zakresie stężenia jonów Cl⁻ 1 – 4 mol/dm³ ekstrakcja wynosiła 100%. Wysoką wydajnością ekstrakcji cechowały się również związki O-3-IA i D-3-IA. W tym przypadku ekstrakcja zachodziła z wydajnością 84 oraz 69%, niestety jedynie w zakresie stężenia jonów Cl⁻ 1 – 2 mol/dm³. W przypadku pozostałych badanych związków ekstrakcja nie przekroczyła 36%, niezależnie od stężenia jonów chlorkowych.

2.1.1. Ustalenie czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu równowagi ekstrakcji

Badania mające na celu określenie czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu równowagi ekstrakcji przeprowadzono dla związków D-4-IA oraz O-4-IA. Badany czas ekstrakcji wynosił od 1 do 60 minut. Fazy organiczne zawierały $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ekstrahenta rozpuszczonego w heptanie lub toluenie, z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Fazy wodne zawierały $0,01 \text{ mol/dm}^3$ jonów Zn(II) oraz $3,5 \text{ mol/dm}^3$ jonów chlorkowych. Ponadto roztwór wodny charakteryzował się $\text{pH} = 3,5$. Wyniki badań ekstrakcyjnych przedstawione zostały na rysunku 15.



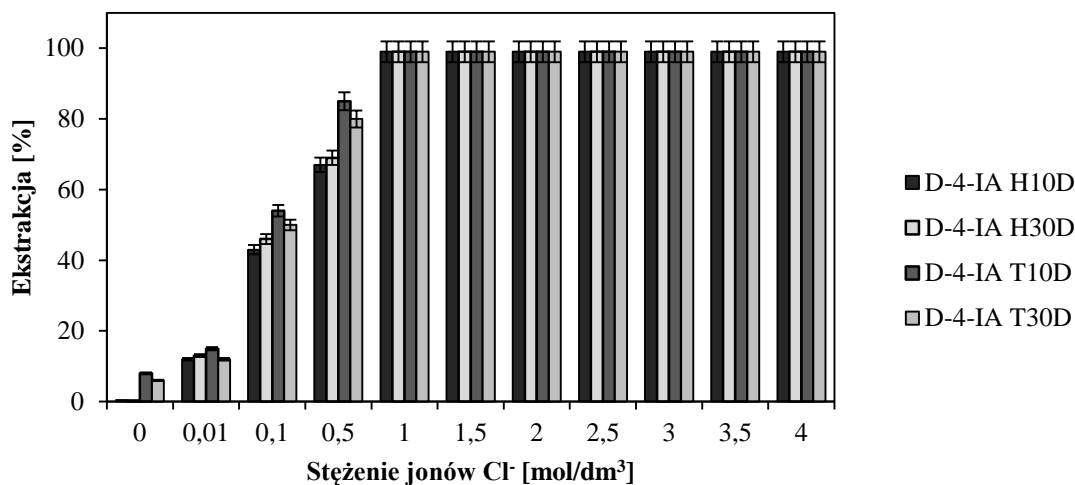
Rys. 15. Wpływ czasu wytrząsania na wydajność ekstrakcji jonów Zn(II) określony dla związków D-4-IA i O-4-IA w zależności od rozpuszczalnika w fazie organicznej; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol, H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; $[L] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Zn(II)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Cl}^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$, $\text{pH} = 3,5$

Uzyskane wyniki wskazują, że dla związku O-4-IA, niezależnie od stosowanego rozpuszczalnika, czas wytrząsania wynoszący 15 minut jest wystarczającym do osiągnięcia maksimum ekstrakcji (98 – 99%). Ponadto, wartość ta utrzymuje się pomimo dalszego wydłużania czasu ekstrakcji. Z kolei w przypadku związku D-4-IA, ekstrakcja wynosi 93 i 94% już po 1 minucie kontaktu faz, odpowiednio dla roztworu heptanowego i toluenowego.

2.1.2. Wpływ rozpuszczalnika i modyfikatora

Do zbadania wpływu rozpuszczalnika i stężenia modyfikatora wybrane zostały dwa związki: D-4-IA oraz O-4-IA. Uzasadnieniem tej decyzji jest 100% wydajność ekstrakcji, jaką uzyskano dla tych związków w badaniach wstępnych. W eksperymencie zbadano

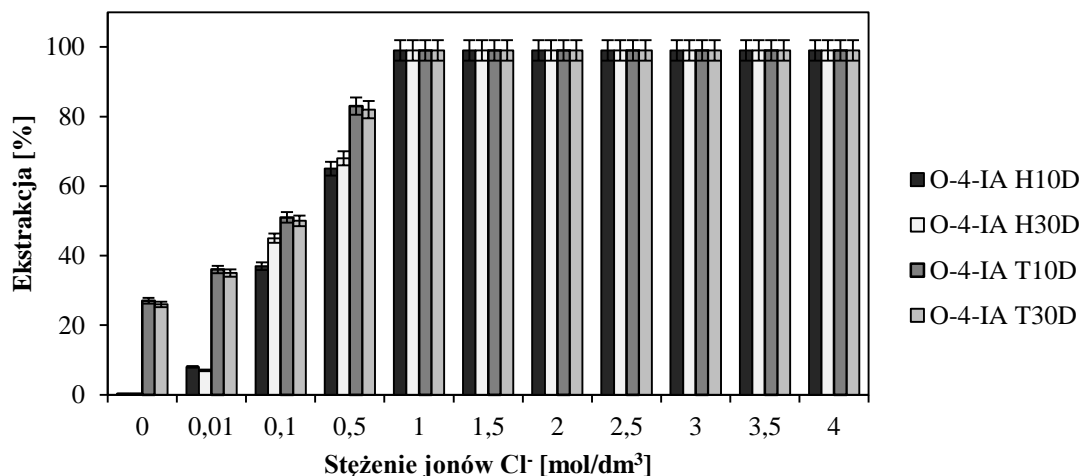
następujące mieszaniny rozpuszczalników: toluen i heptan, z 10 i 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Wyniki uzyskane dla związku D-4-IA przedstawiono na rysunku 16.



Rys. 16. Wpływ rozpuszczalnika na ekstrakcję jonów cynku(II) w zależności od stężenia jonów chlorkowych dla związku D-4-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol, T30D = toluen + 30% (v/v) dekan-1-ol, H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; H30D = heptan + 30% (v/v) dekan-1-ol; [L] = 0,1 mol/dm³, [Zn(II)] = 0,01 mol/dm³, [Cl⁻] = 0 - 4 mol/dm³, pH = 3,5, I = 4 mol/dm³, a_w = 0,832

Otrzymane wyniki pokazują brak znacznych różnic w ekstrakcji, niezależnie od zastosowanej mieszaniny rozpuszczalnika organicznego i modyfikatora. Efektywność ekstrakcji jonów Zn(II) uzależniona jest od stężenia jonów chlorkowych i wzrasta gwałtownie w zakresie 0 – 1 mol/dm³ Cl⁻. W zakresie stężenia jonów chlorkowych 1 – 4 mol/dm³ ekstrakcja wynosiła 100%, zarówno gdy zastosowanym rozpuszczalnikiem był toluen jak heptan oraz niezależnie od stężenia dekan-1-olu.

W przypadku ekstrahenta O-4-IA (Rys. 17) największy wpływ rozpuszczalnika i stężenia modyfikatora na ekstrakcję jonów Zn(II) można zauważyć w zakresie stężenia jonów chlorkowych 0 – 0,01 mol/dm³. We wspomnianym zakresie wyniki uzyskane dla ekstrakcji, w których zastosowano 30% stężenie modyfikatora, są o ok. 25% wyższe, niż gdy zastosowano jedynie 10% dodatek modyfikatora. Dalsze zwiększanie stężenia jonów chlorkowych powoduje jednak wzrost ekstrakcji w przypadku wszystkich czterech badanych mieszanin rozpuszczalników. Gdy stężenie jonów chlorkowych zawierało się w zakresie 1 – 4 mol/dm³, ekstrakcja jonów Zn(II) wynosiła 100%, niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika i stężenia modyfikatora.



Rys. 17. Wpływ rozpuszczalnika na ekstrakcję jonów cynku(II) w zależności od stężenia jonów chlorkowych dla związku O-4-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol, T30D = toluen + 30% (v/v) dekan-1-ol, H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; H30D = heptan + 30% (v/v) dekan-1-ol; [L] = 0,1 mol/dm³, [Zn(II)] = 0,01 mol/dm³, [Cl⁻] = 0 - 4 mol/dm³, pH = 3,5, I = 4 mol/dm³, a_w = 0,832

2.1.3. Wpływ jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów cynku(II) przy stałym stężeniu kwasu mineralnego

Badania opisane w niniejszym podrozdziale miały na celu określenie zdolności ekstrakcyjnych otrzymanych związków względem jonów Cl⁻ przy pH = 0,5 i przy stałym stężeniu kwasu mineralnego oraz stałym stężeniu jonów Zn(II). Roztwory wodne stosowane w badaniach zawierały stałe stężenie Zn(II) = 0,01 mol/dm³, stałe stężenie HNO₃ = 0,5 mol/dm³ oraz Cl⁻ w zakresie 0 – 3,5 mol/dm³. Roztwory charakteryzowały się stałą aktywnością wody (a_w = 0,835) i stałą siłą jonową (I = 4 mol/dm³), regulowaną poprzez dodatek odpowiednich soli (NaCl, LiNO₃ i NaNO₃). W badaniach wzięto również pod uwagę roztwór o składzie: 0,01 mol/dm³ jonów cynku(II), 0,5 mol/dm³ HNO₃, 4 mol/dm³ NaCl (a_w = 0,811, I = 4,5 mol/dm³). Faza organiczna zawierała 0,1 mol/dm³ ekstrahenta rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Analiza uzyskanych wyników (Tabela 14) wskazuje, że w badanym zakresie stężenia jonów chlorkowych największy potencjał ekstrakcyjny posiada związek EH-4-IA. Procent ekstrakcji dla tego związku wzrasta od 50 do 88%, swoje maksimum osiągając przy [Cl⁻] = 4 mol/dm³. Nieco słabszy wynik uzyskano dla EH-3-IA, dla którego w zakresie stężenia jonów chlorkowych

0 – 4 mol/dm³ ekstrakcja wzrosła z 3 do 67%. W przypadku związków EH-2-IA, D-2-IA i D-3-IA ekstrakcja nie przekroczyła 11%. Ponadto, dla związku D-3-IA rozdział faz po ekstrakcji był możliwy jedynie, gdy stężenie jonów chlorkowych mieściło się w zakresie 3 – 4 mol/dm³. Dla związku O-3-IA ekstrakcja wynosiła 40% przy [Cl⁻] = 4 mol/dm³, jednakże przy niższym stężeniu jonów chlorkowych uzyskiwano trwałą emulsję. Problem z pojawieniem się trwałej emulsji był obecny w przypadku ekstrahentów D-4-IA, O-2-IA oraz O-4-IA w całym badanym zakresie stężenia jonów chlorkowych.

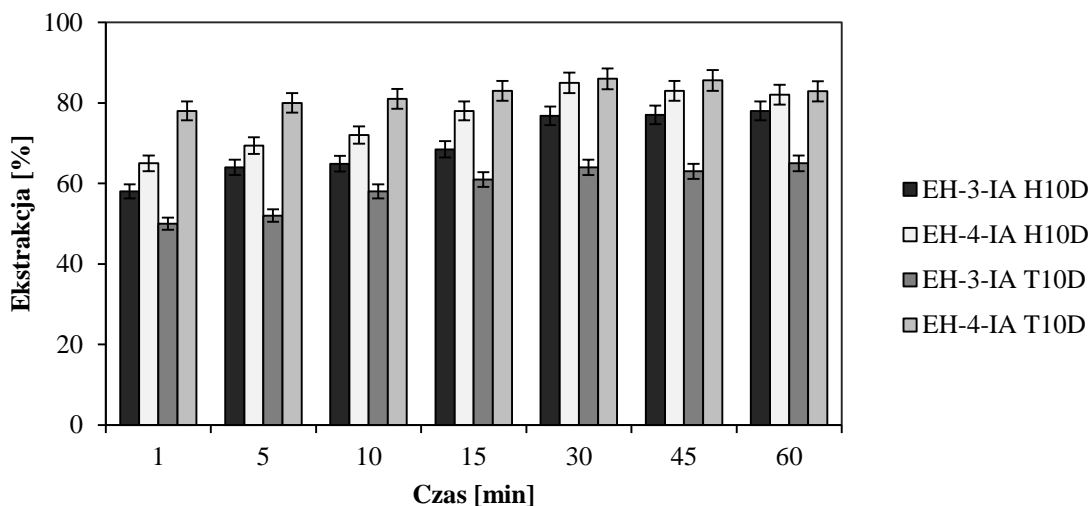
Tabela 14. Wyniki ekstrakcji Zn(II) w zależności od stężenia jonów chlorkowych), zakres błęd $\leq 0,2$

Ekstrahent	EH-2-IA	EH-3-IA	EH-4-IA	D-2-IA	D-3-IA	D-4-IA	O-2-IA	O-3-IA	O-4-IA
		Ekstrakcja [%]							
Stężenie Cl ⁻ [mol/dm ³]	0,00	3	3	50	1				
	0,01	7	3	50	4				
	0,10	7	10	59	6				
	0,50	9	12	60	8	Emulsja	Emulsja	Emulsja	Emulsja
	1,00	8	23	68	7	Emulsja	Emulsja	Emulsja	Emulsja
	1,50	8	38	75	7				
	2,50	8	45	80	6				
	3,00	7	53	83	4	2			
	3,50	7	65	86	1	11			
	4,00	2	67	88	1	12			40

Dla związków EH-3-IA oraz EH-4-IA, dla których uzyskano najwyższy procent ekstrakcji, przeprowadzono również badanie czasu potrzebnego na osiągnięcie równowagi ekstrakcji. Zastosowane roztwory wodne zawierały 0,01 mol/dm³ jonów Zn(II), 3,5 mol/dm³ jonów chlorkowych oraz 0,5 mol/dm³ HNO₃. Fazy organiczne przygotowano poprzez rozpuszczenie 0,1 mol/dm³ ekstrahenta w heptanie lub toluenie, z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Badany czas ekstrakcji wynosił od 1 do 60 minut.

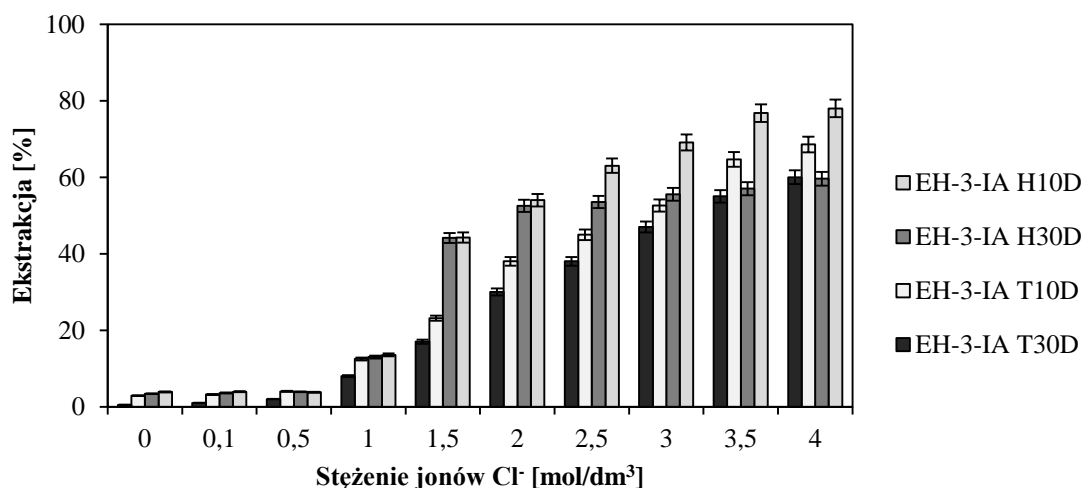
W przypadku związku EH-3-IA rozpuszczonego w heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu już po 1 minucie wytrząsania ekstrakcja Zn(II) wynosiła 58% (Rys. 18). Wydłużenie czasu wytrząsania do 30 minut przyczyniło się do wzrostu ekstrakcji do 78% i wartość ta utrzymywała się pomimo dalszego wydłużania czasu kontaktu faz. Zmiana rozpuszczalnika na mieszaninę toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu spowodowała

spadek wydajności ekstrakcji, która nawet po 30 minutach wytrząsania osiągnęła wartość maksymalną wynoszącą 64%. Z kolei dla związku EH-4-IA ekstrakcja uzyskana w wyniku 30 minut wytrząsania faz wynosiła 85% i 86%, odpowiednio dla roztworu heptanowego i toluenowego. Większa różnica w wynikach pomiędzy zastosowanymi rozpuszczalnikami widoczna jest jedynie w czasie 1 – 10 minut, i wynosi ona 10%. Korzystniejsze w przypadku tego związku okazało się zastosowanie mieszaniny toluenowej.



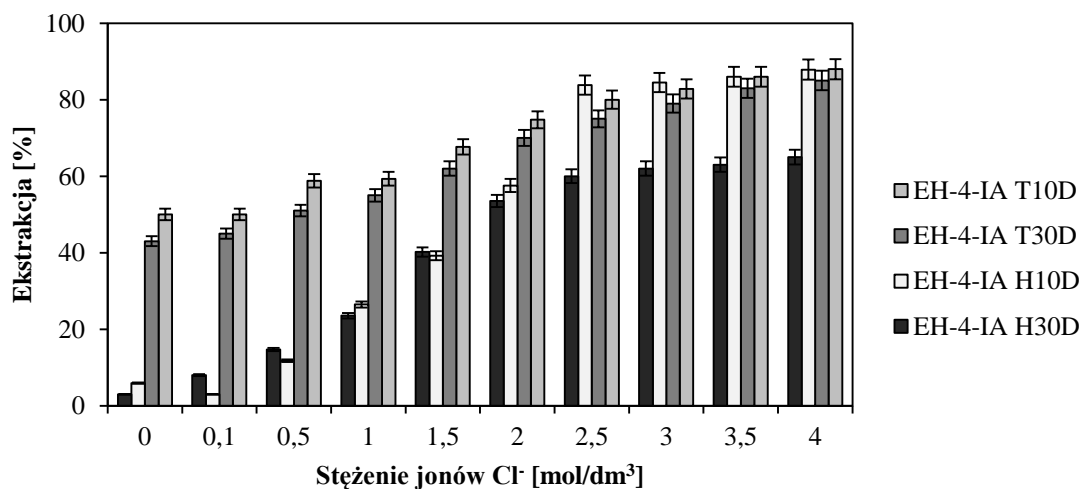
Rys. 18. Wpływ czasu wytrząsania na wydajność ekstrakcji jonów Zn(II) w zależności od rozpuszczalnika w fazie organicznej, dla związków EH-3-IA i EH-4-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol, H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; [L] = 0,1 mol/dm³, [Zn(II)] = 0,01 mol/dm³, [Cl⁻] = 3,5 mol/dm³, [HNO₃] = 0,5 mol/dm³

Dla obu związków, EH-3-IA oraz EH-4-IA, zbadano również wpływ rodzaju rozpuszczalnika organicznego oraz stężenia modyfikatora na wydajność ekstrakcji. Wyniki uzyskane dla związku EH-3-IA przedstawione zostały na rysunku 19. Wskazują one, że w zakresie stężenia jonów chlorkowych 0 – 1 mol/dm³ nie widać znaczących różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi dla poszczególnych mieszanin rozpuszczalników, a ekstrakcja w żadnym z przypadków nie przekracza 15%. Dopiero, gdy stężenie jonów chlorkowych wzrasta do wartości 1,5 mol/dm³, uwidacznia się pozytywny wpływ heptanu na wydajność ekstrakcji. Zastosowanie heptanu, niezależnie od stężenia modyfikatora, pozwala na uzyskanie od 44 do 69% ekstrakcji, gdy [Cl⁻] wynosi 1,5 – 3 mol/dm³. Gdy stężenie jonów chlorkowych wzrasta do 3,5 i 4 mol/dm³, 30% dodatek modyfikatora nie pozwala na osiągnięcie więcej niż 55% ekstrakcji. W tym zakresie stężenia Cl⁻ najwyższe wyniki uzyskane zostały dla heptanu i toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu, wynoszące odpowiednio 69 i 78%.



Rys. 19. Wpływ stężenia Cl⁻ na wydajność ekstrakcji dla związku EH-3-IA w zależności od rozpuszczalnika i stężenia modyfikatora; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol, T30D = toluen + 30% (v/v) dekan-1-ol, H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; H30D = heptan + 30% (v/v) dekan-1-ol; [L] = 0,1 mol/dm³, [Zn(II)] = 0,01 mol/dm³, [Cl⁻] = 0 – 4 mol/dm³, [HNO₃] = 0,5 mol/dm³, I = 4 mol/dm³, a_w = 0,835

Na rysunku 20 przedstawiono wyniki uzyskane dla związku EH-4-IA.



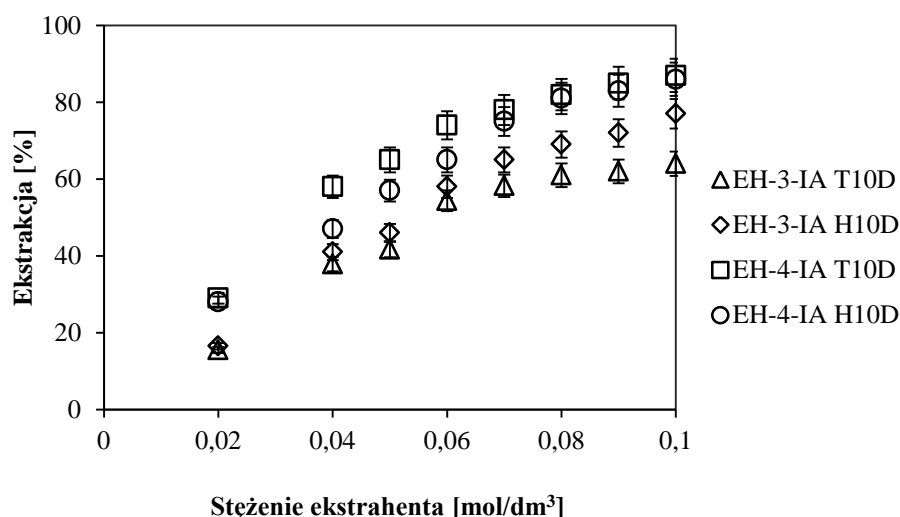
Rys. 20. Wpływ stężenia Cl⁻ na wydajność ekstrakcji dla związku EH-4-IA w zależności od rozpuszczalnika i stężenia modyfikatora; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol, T30D = toluen + 30% (v/v) dekan-1-ol, H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; H30D = heptan + 30% (v/v) dekan-1-ol; [L] = 0,1 mol/dm³, [Zn(II)] = 0,01 mol/dm³, [Cl⁻] = 0 – 4 mol/dm³, [HNO₃] = 0,5 mol/dm³, I = 4 mol/dm³, a_w = 0,835

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że wybór toluenu jako rozpuszczalnika sprzyja efektywnej ekstrakcji w całym zakresie stężenia jonów chlorkowych. Różnice pomiędzy 10 a 30% dodatkiem modyfikatora są niewielkie. W przypadku 10% dodatku dekan-1-olu, ekstrakcja wzrastała w zakresie 43-85%, natomiast gdy zastosowano 30% dodatek

dekan-1-olu, wzrost ten wynosił od 55 do 88%. Ekstrakcję oscylującą w granicach 84 – 88% uzyskano również stosując jako rozpuszczalnik heptan z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Wynik taki otrzymano w zakresie $[Cl^-] = 2,5 - 4 \text{ mol/dm}^3$. Wyniki wskazują, że gdy stężenie jonów chlorkowych wzrastało z 0 do 2 mol/dm^3 , ekstrakcja z zastosowaniem tej mieszaniny rozpuszczalników wzrastała w zakresie 6 – 53%. Z kolei zastosowanie heptanu z 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu spowodowało, że ekstrakcja wzrastała z 3 do 60%, wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych z 0 do $2,5 \text{ mol/dm}^3$. Dalsze zwiększanie stężenia jonów Cl^- nie miało wpływu na ekstrakcję, która dalej utrzymywała się na poziomie 60%.

2.1.4. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji

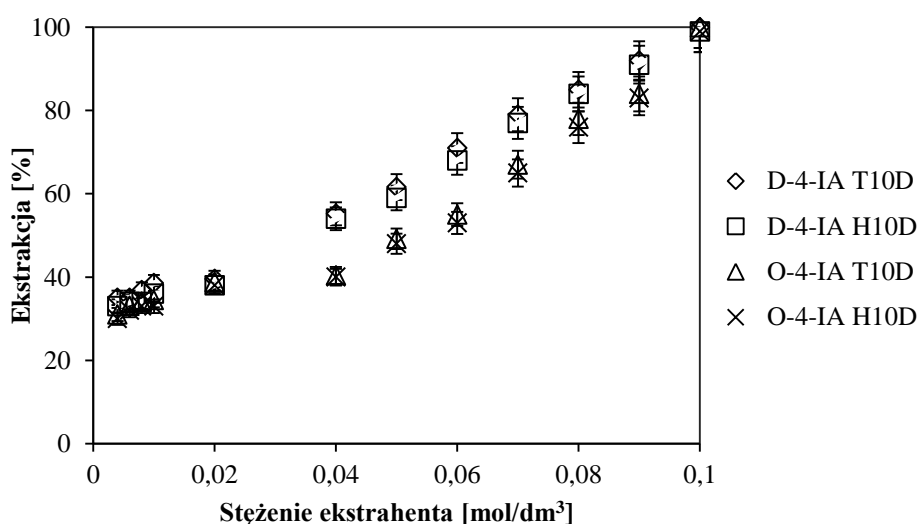
Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji został zbadany dla następujących związków: EH-3-IA, EH-4-IA, D-3-IA oraz O-3-IA. Wszystkie ekstrahenty badano w toluenie lub heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Stężenie ekstrahenta w fazie organicznej zmieniało się w zakresie $0,02 - 0,1 \text{ mol/dm}^3$. Stężenie jonów cynku(II) było stałe i wynosiło $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Roztwór wodny zawierał stałe stężenie jonów Cl^- ($3,5 \text{ mol/dm}^3$). Kwasowość roztworu wodnego wybrana została dla konkretnych związków w oparciu o wcześniejsze wyniki badań. I tak w przypadku związków EH-3-IA oraz EH-4-IA użyto roztworu wodnego o $pH = 0,5$ (Rys. 21), natomiast ekstrakcje z użyciem O-4-IA i D-4-IA przeprowadzono z roztworu o $pH = 3,5$ (Rys. 21).



Rys. 21. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji jonów Zn(II) dla związków EH-3-IA oraz EH-4-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol, H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; $[L] = 0,02 - 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $[Zn(II)] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$, $[Cl^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ mol/dm}^3$

Uzyskane wyniki pozwalają wysnuć wniosek, że niezależnie od rodzaju ekstrahenta oraz rozpuszczalnika organicznego, ekstrakcja jonów Zn(II) wzrasta wraz ze zwiększeniem stężenia ekstrahenta. Przy maksymalnym stężeniu ekstrahenta najlepszą wydajnością ekstrakcji (86%) charakteryzował się związek EH-4-IA, zarówno w roztworze toluenowym jak i heptanowym. O efektywności tego ekstrahenta świadczy fakt, że nawet po zmniejszeniu jego stężenia do $0,05 \text{ mol/dm}^3$, ekstrakcja wynosiła 65% w przypadku roztworu toluenowego oraz 57% dla roztworu heptanowego. Nieco gorsze wyniki uzyskano dla związku EH-3-IA, dla którego w roztworze heptanowym przy maksymalnym stężeniu ekstrahenta uzyskano 77% ekstrakcji, a przy stężeniu $0,05 \text{ mol/dm}^3$ – 46%. Wynik uzyskany przy zastosowaniu mieszaniny toluenu i dekan-1-olu był nieznacznie gorszy, a ekstrakcja wynosiła 64 i 42%, odpowiednio dla stężenia $0,1$ i $0,05 \text{ mol/dm}^3$.

Kolejnym krokiem było zbadanie wpływu stężenia D-4-IA oraz O-4-IA na wydajność ekstrakcji jonów Zn(II) (Rys. 22).



Rys. 22. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji jonów Zn(II) dla związków D-4-IA oraz O-4-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol, H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; [L] = $0,004 - 0,1 \text{ mol/dm}^3$, [Zn(II)] = $0,01 \text{ mol/dm}^3$, [Cl⁻] = $3,5 \text{ mol/dm}^3$, pH = 3,5

Również w przypadku tych związków zauważono zależność pomiędzy zwiększonym stężeniem ekstrahenta a wydajnością ekstrakcji. Maksymalną ekstrakcję, wynoszącą 100%, uzyskano dla obu związków w stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika. Przy niższych stężeniach ekstrahentów ($0,04 - 0,09 \text{ mol/dm}^3$) dało się jednak zauważyć pewne różnice – związek D-4-IA ekstrahował z wydajnością 54 – 91%, natomiast O-4-IA nieco gorzej, z wydajnością 40 – 83%. Dalsze obniżenie stężenia ekstrahentów ($0,004 - 0,02 \text{ mol/dm}^3$) spowodowało, że różnice pomiędzy związkami oraz

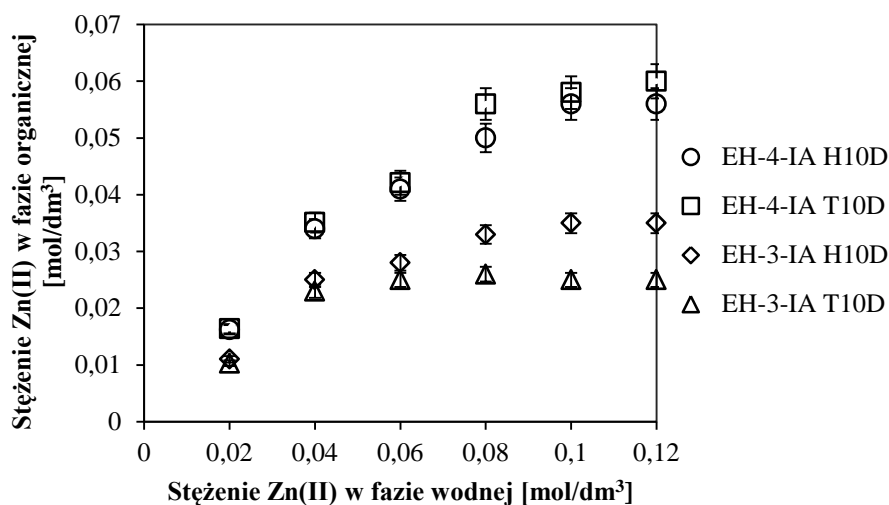
zastosowanymi rozpuszczalnikami stały się niezauważalne. Pomimo większej wydajności odzysku jonów Zn(II) uzyskanej przy użyciu związków D-4-IA i O-4-IA w porównaniu z wynikami otrzymanymi dla EH-3-IA i EH-4-IA, należy zauważyć, że te pierwsze są znacznie wrażliwsze na obniżenie stężenia ekstrahenta w fazie organicznej. W przypadku związków D-4-IA oraz O-4-IA, spadek stężenia ekstrahenta w zakresie 0,1 – 0,05 mol/dm³ spowodował obniżenie ekstrakcji o 40%. Dla ekstrahentów EH-3-IA oraz EH-4-IA ekstrakcja obniżyła się jedynie o 20%.

2.1.5. Badania pojemności ekstrakcyjnej

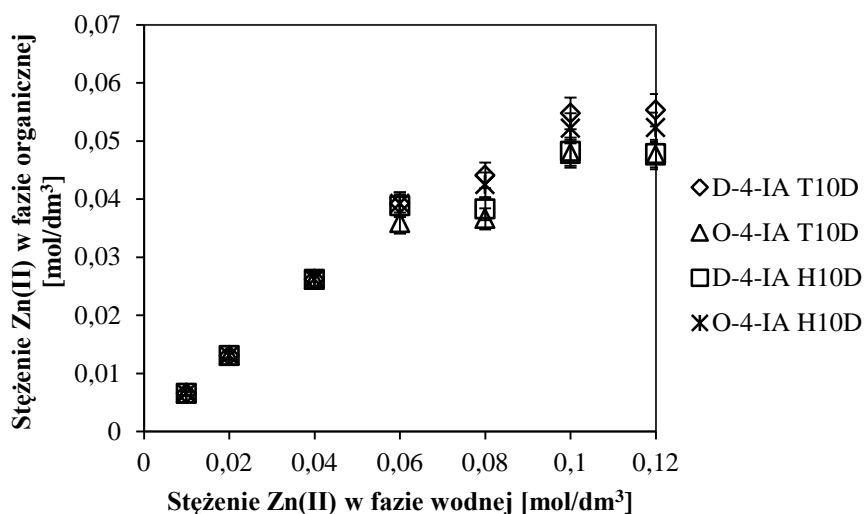
Badanie pojemności ekstrakcyjnej przeprowadzono dla ekstrahentów EH-3-IA, EH-4-IA, D-4-IA oraz O-4-IA. W tym celu sporządzono serię roztworów wodnych, które zawierały od 0,01 do 0,12 mol/dm³ jonów Zn(II) oraz 3,5 mol/dm³ Cl⁻. W przypadku ekstrakcji związkami EH-3-IA oraz EH-4-IA, pH roztworu wodnego wynosiło 0,5, natomiast dla związków D-4-IA i O-4-IA, pH = 3,5. Taki dobór pH roztworu wodnego podyktowany był wcześniej uzyskanymi wynikami badań dla omawianych związków. Fazy organiczne zawierały 0,1 mol/dm³ ekstrahenta rozpuszczonego w toluenie lub heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Stosunek fazy organicznej do fazy wodnej wynosił O/W = 1. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono zależność stężenia jonów Zn(II) w fazie organicznej od wyjściowego stężenia jonów Zn(II) w fazie wodnej (Rys. 23 i 24). Pozwoliło to na określenie i porównanie pojemności ekstrakcyjnej badanych ekstrahentów.

Najwyższą pojemność ekstrakcyjną wyznaczono dla EH-4-IA rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Wynosiła ona 0,6 mola Zn(II)/mol ekstrahenta. Nieco niższy wynik, wynoszący 0,56 mol Zn(II)/mol ekstrahenta, uzyskano dla związku EH-4-IA rozpuszczonego w heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Z kolei związek D-4-IA rozpuszczony w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu charakteryzował się pojemnością wynoszącą 0,55 mol Zn(II)/mol ekstrahenta. Zmiana rozpuszczalnika na heptan z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu skutkowała niewielkim obniżeniem pojemności ekstrakcyjnej względem jonów Zn(II) do wartości 0,50 mol Zn(II)/mol ekstrahenta. Pojemność ekstrakcyjna względem jonów Zn(II) dla O-4-IA wynosiła 0,52 i 0,48 mol Zn(II)/mol ekstrahenta, odpowiednio dla związku rozpuszczonego w roztworze heptanowym i toluenowym. W przypadku EH-3-IA wyznaczona pojemność ekstrakcyjna była najniższa.

Dla związku w roztworze heptanowym wynosiła 0,35 mol Zn(II)/mol ekstrahenta, natomiast w roztworze toluenowym 0,25 mol Zn(II)/mol ekstrahenta.



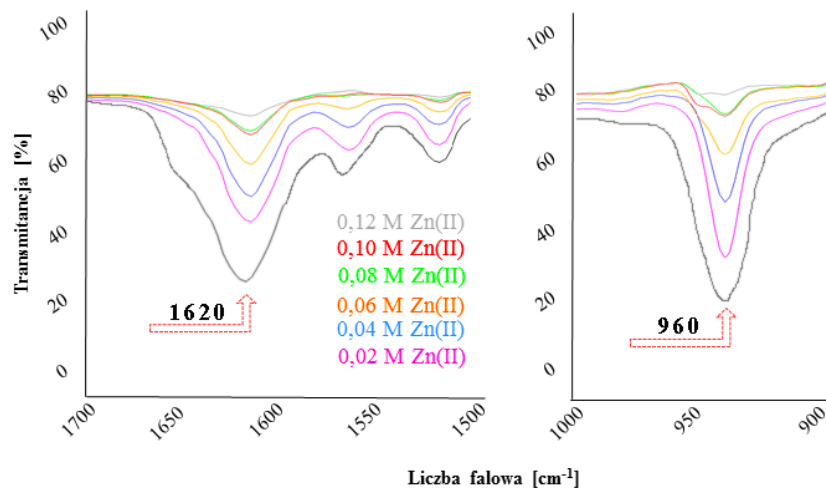
Rys. 23. Zależność stężenia Zn(II) w fazie organicznej od początkowego stężenia Zn(II) w fazie wodnej dla związków EH-4-IA oraz EH-3-IA rozpuszczonych w toluenie lub heptanie z dodatkiem modyfikatora, T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol, H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; [L] = 0,1 mol/dm³, [Zn(II)] = 0,02 - 0,12 mol/dm³, [Cl⁻] = 3,5 mol/dm³, [HNO₃] = 0,5 mol/dm³



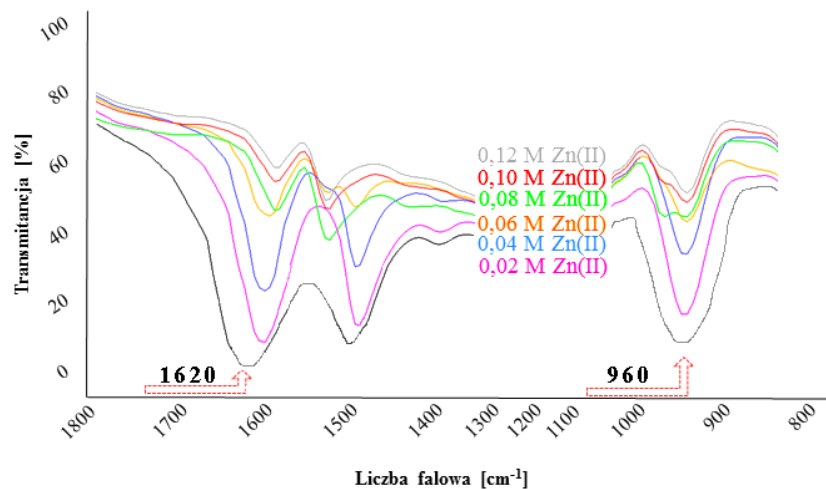
Rys. 24. Zależność stężenia Zn(II) w fazie organicznej od początkowego stężenia Zn(II) w fazie wodnej dla związków EH-4-IA oraz EH-3-IA rozpuszczonych w toluenie lub heptanie z dodatkiem modyfikatora, T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol, H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; [L] = 0,1 mol/dm³, [Zn(II)] = 0,02-0,12 mol/dm³, [Cl⁻] = 3,5 mol/dm³, pH = 3,5

Ze względu na poprawę wydajność ekstrakcji spowodowaną zmianą rozpuszczalnika z aromatycznego na alifatyczny, co odnotowano w przypadku O-4-IA, postanowiono obie naładowane fazy organiczne przeanalizować spektroskopowo. Fazy te przed analizą zostały

osuszone przy użyciu siarczanu(VI) magnezu i poddane analizie spektroskopowej FT-IR z użyciem kuwety KRS-5. W ten sposób uzyskano serię sześciu widm dla heptanowej fazy organicznej (Rys. 25) i kolejnych sześciu dla fazy toluenowej (Rys. 26).



Rys. 25. Widmo FT-IR naładowanych faz organicznych po ekstrakcji jonów Zn(II); stężenie Zn(II) wynosiło od 0,02 do 0,12 mol/dm³; fazę organiczną stanowił O-4-IA w heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu; kolor ciemnoszary odpowiada widmu czystego związku



Rys. 26. Widmo FT-IR naładowanych faz organicznych po ekstrakcji jonów Zn(II); stężenie Zn(II) wynosiło od 0,02 do 0,12 mol/dm³; fazę organiczną stanowił O-4-IA w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-ol; kolor ciemnoszary odpowiada widmu czystego związku

Oba zestawienia widm, niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika, wskazują na zmiany w obrębie sygnałów przy 1620 i 960 cm⁻¹. Zmiany intensywności sygnałów związane są ze wzrostem stężenia jonów cynku(II) w fazie wodnej. Im większe stężenie Zn(II) w fazie wodnej, tym mniej intensywny jest sygnał na widmie. W obu przypadkach największą

intensywność sygnałów odczytano dla fazy organicznej po ekstrakcji z roztworu zawierającego $0,02 \text{ mol/dm}^3$ jonów Zn(II). Najmniejszą intensywność sygnałów przypisano fazom organicznym po ekstrakcji jonów Zn(II) z roztworów wodnych o stężeniu $0,12 \text{ mol/dm}^3$ Zn(II). Zmiana intensywności jest wynikiem udziału wiązań, którym odpowiadają dane pasma, w kompleksowaniu jonów metalu. Im więcej wiązań ekstrahenta bierze udział w tworzeniu kompleksów z Zn(II), tym mniej intensywne jest pasmo od nich pochodzące. Sygnał przy długości fali 1620 cm^{-1} odpowiada drganiom wiązania C=N pierścienia pirydynowego. Niezależnie od wybranego rozpuszczalnika, w wyniku ekstrakcji sygnał ten jest przesunięty w stronę niższych wartości liczby falowej. Podobną zależność obserwuje się dla drugiego charakterystycznego pasma przy 960 cm^{-1} , odpowiadającemu drganiom wiązania N-O. Obserwacja ta wskazuje na zaangażowanie wiązań N-O oraz C=N ugrupowania iminowego w tworzenie kompleksu z jonami cynku(II).

2.1.6. Wpływ HCl na ekstrakcję jonów cynku(II) z roztworu chlorkowego

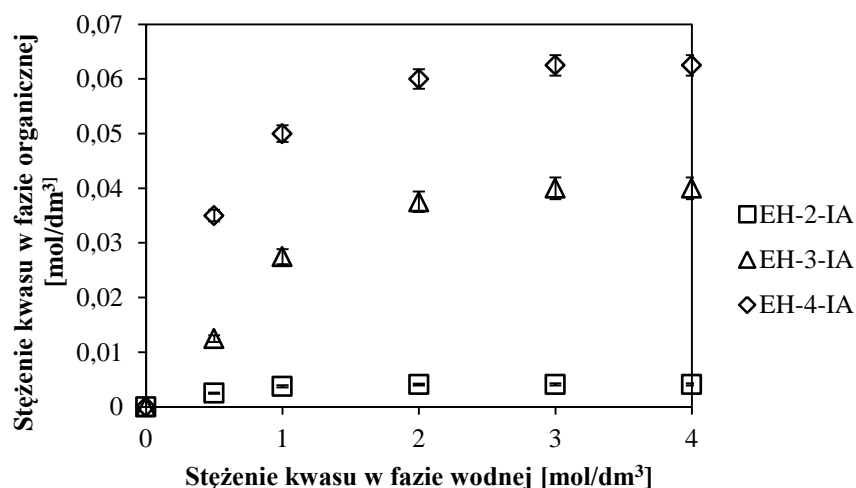
Badania mające na celu określenie wpływu stężenia HCl na ekstrakcję jonów cynku(II) przeprowadzono stosując roztwory wodne o różnym stężeniu HCl w zakresie $0 - 4 \text{ mol/dm}^3$. Stosowane roztwory wodne charakteryzowały się stałym stężeniem jonów chlorkowych ($[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol/dm}^3$), regulowanym za pomocą dodatku NaCl. Stężenie jonów cynku(II) również było stałe i wynosiło $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w tabeli 15.

Tabela 15. Wyniki ekstrakcji Zn(II) w zależności od stężenia HCl, zakres błędu $\leq 0,2$

Ekstrahent	Ekstrakcja [%]					
	Kompozycja fazy wodnej					
	4 M HCl, 0 M NaCl	3 M HCl, 1 M NaCl	2 M HCl, 2 M NaCl	1 M HCl, 3 M NaCl	0,5 M HCl, 3,5 M NaCl	0 M HCl, 4 M NaCl
EH-2-IA	16	3	3	2	20	11
EH-3-IA	31	58	65	69	74	23
EH-4-IA	84	86	88	89	91	70
D-2-IA	0	3	14	0	0	0
D-3-IA			Emulsja			18
D-4-IA			Emulsja			
O-2-IA			Emulsja			
O-3-IA			Emulsja			39
O-4-IA			Emulsja			

Najwyższą ekstrakcję jonów Zn(II), wynoszącą 74 i 91%, uzyskano stosując odpowiednio EH-3-IA oraz EH-4-IA, gdy stężenie HCl wynosiło 0,5 mol/dm³ (pH = 0,3). Wzrost stężenia HCl, a zarazem spadek pH, przyczynił się do zmniejszenia procentu ekstrakcji. W przypadku związków EH-2-IA oraz D-2-IA nie wykazano ekstrakcji jonów cynku(II) do fazy organicznej. Pozostałe związki: D-3-IA, D-4-IA, O-2-IA, O-3-IA i O-4-IA podczas ekstrakcji wykazały tendencje do tworzenia trwałej emulsji. Wyjątkiem były ekstrakcje z roztworów wodnych, które nie zawierały HCl, a jedynie 4 mol/dm³ NaCl (pH = 5,5). Dla związków D-3-IA i O-3-IA otrzymano w tym punkcie odpowiednio 18 i 39% ekstrakcji jonów cynku(II).

Ponieważ ekstrakcję prowadzono z roztworu zawierającego HCl, naładowane fazy organiczne zostały poddane analizie miareczkowej celem określenia ilości przeniesionego przez ekstrahent kwasu. Do analizy wybrano roztwory organiczne po ekstrakcji związkami EH-2-IA, EH-3-IA oraz EH-4-IA (Rys. 27).

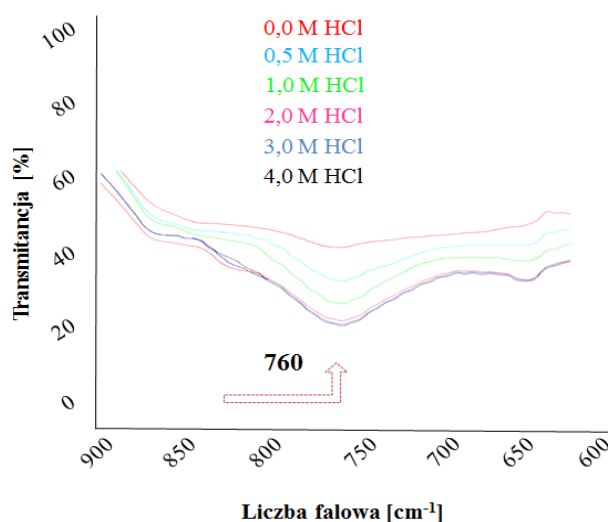


Rys. 27. Zależność stężenia HCl w fazie organicznej od stężenia HCl w fazie wodnej przed ekstrakcją dla związków z łańcuchem etyloheksylowym, T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na przenoszenie do fazy organicznej niewielkiej ilości kwasu mineralnego podczas ekstrakcji. Najmniejszą zdolność do przenoszenia kwasu wykazał związek EH-2-IA, dla którego wyznaczone stężenie HCl w fazie organicznej nie przekraczało 0,041 mol/dm³ na 1 mol ekstrahenta. W przypadku EH-3-IA ilość przeniesionego kwasu była tym większa, im większe było jego stężenie w początkowej fazie wodnej i wynosiła maksymalnie 0,4 mol/dm³ na 1 mol ekstrahenta. Największą zdolnością do transportu HCl podczas ekstrakcji wykazał się związek EH-4-IA, przenoszący

0,63 mol/dm³ HCl na mol ekstrahenta. Wskazuje to na udział HCl w koordynacji ekstrahowanego jonu cynku(II). Jednocześnie zwiększenie stężenia HCl powyżej 0,5 mol/dm³ sprzyja tworzeniu chlorowodoru pirydyny, tym samym obniżając wydajność ekstrakcji. Wynika to z zablokowania pirydynowego atomu azotu zdolnego do tworzenia wiązania koordynacyjnego z jonami cynku(II).

By zweryfikować teorię o sprotonowaniu pirydynowego atomu azotu, naładowane fazy organiczne zawierające związek EH-4-IA poddane zostały analizie FT-IR. Spodziewano się, że dodatek HCl spowoduje utworzenie czwartorzędowej soli pirydyniowej: kationu pirydyniowego związanego z anionem chlorkowym. Z tego względu badając uzyskane widma FT-IR faz organicznych po ekstrakcji skupiono się na obszarze daktyloskopowym widm, w którym znaleźć można dodatkowe pasma pochodzące od czwartorzędowych soli pirydyniowych. W przypadku anionu chlorkowego, pasmo charakterystyczne dla utworzonej soli czwartorzędowej zostało odczytane przy 760 cm⁻¹(Rys. 28).



Rys. 28. Widmo FT-IR faz organicznych po ekstrakcji Zn(II) z roztworów HCl za pomocą EH-4-IA

Zestawienie przedstawione na rysunku 28 pozwala uwydatnić różnicę pomiędzy widmami uzyskanymi dla fazy organicznej sprzed i po kontakcie z HCl. Już przy stężeniu 0,5 mol/dm³ HCl pojawia się sygnał charakterystyczny dla czwartorzędowej soli pirydyniowej zawierającej anion chlorkowy. Im stężenie HCl w wodnym roztworze początkowym było większe, tym intensywniejszy stawał się sygnał przy 760 cm⁻¹. Jednakże dla roztworów zawierających 2 – 4 mol/dm³ HCl intensywność wskazanego sygnału jest identyczna. Świadczy to o osiągnięciu maksymalnej pojemności ekstrahenta względem HCl.

2.1.7. Reekstrakcja jonów cynku(II) z fazy organicznej

Naładowane fazy organiczne wybrane do reekstrakcji pochodziły z ekstrakcji cynku(II) związkami EH-3-IA, EH-4-IA, D-4-IA oraz O-4-IA z roztworów wodnych zawierających 3,5 mol/dm³ Cl⁻. Fazy organiczne przygotowano z zastosowaniem toluenu lub heptanu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. W przypadku EH-3-IA i EH-4-IA roztwory wodne zawierały dodatkowo 0,5 mol/dm³ HNO₃, a dla D-4-IA i O-4-IA były to roztwory o pH = 3,5. Jako fazę odbierającą zastosowano wodę dejonizowaną oraz wodne roztwory soli i kwasów o stężeniach 0,1, 1 i 5%. Reekstrakcję prowadzono przez 30 minut, w stosunku faz wodnej do organicznej równym 1, przy T = 23 °C. Wyniki badań zestawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Reekstrakcja jonów cynku(II) z naładowanej fazy organicznej; I oznacza pierwszy etap reekstrakcji, II oznacza drugi etap

Związek	Skład fazy odbierającej [%]										
	H ₂ O	Na ₂ SO ₄			NaNO ₃			HNO ₃			HCl
		0,1	1	5	0,1	1	5	0,1	1	5	5
Dokładność [%] ± 0,2 – 0,3											
EH-3-IA T10D	71 ^I /99 ^{II}	54	54	57	54	53	52	56	53	57	65
EH-4-IA T10D	59	90	100	89	90	99	89	82	89	90	67
EH-3-IA H10D	82 ^I /100 ^{II}	35	38	39	48	49	51	46	48	53	63
EH-4-IA H10D	48	81	90	100	89	87	100	70	77	79	57
D-4-IA T10D	1	37	35	48 ^I /97 ^{II}	37	37	38	1	1	3	*E
O-4-IA T10D	27	38	49	52 ^I /100 ^{II}	48	5	1	26	1	2	12

*E – emulsja

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w przypadku związku EH-4-IA 100% odzysk jonów Zn(II) był możliwy przy zastosowaniu 1% siarczanu(VI) sodu lub 1% azotanu(V) sodu jako fazy odbierającej z roztworu toluenowego, oraz 5% siarczanu(VI) sodu lub 5% azotanu(V) sodu z roztworu heptanowego. Z kolei najlepszą fazą odbierającą dla EH-3-IA była woda dejonizowana, pozwalająca w pierwszym stopniu reekstrakcji na odzysk 71% jonów Zn(II) z roztworu toluenowego i 82% z roztworu heptanowego. Obie fazy organiczne poddano drugiemu stopniowi reekstrakcji z wodą dejonizowaną, uzyskując sumarycznie 99 i 100% odzysk jonów Zn(II), odpowiednio dla roztworu toluenowego i heptanowego. Dla związków D-4-IA i O-4-IA najlepszą reekstrakcję uzyskano stosując 5% roztwór Na₂SO₄. Reekstrakcję przeprowadzono dwustopniowo, w pierwszym stopniu

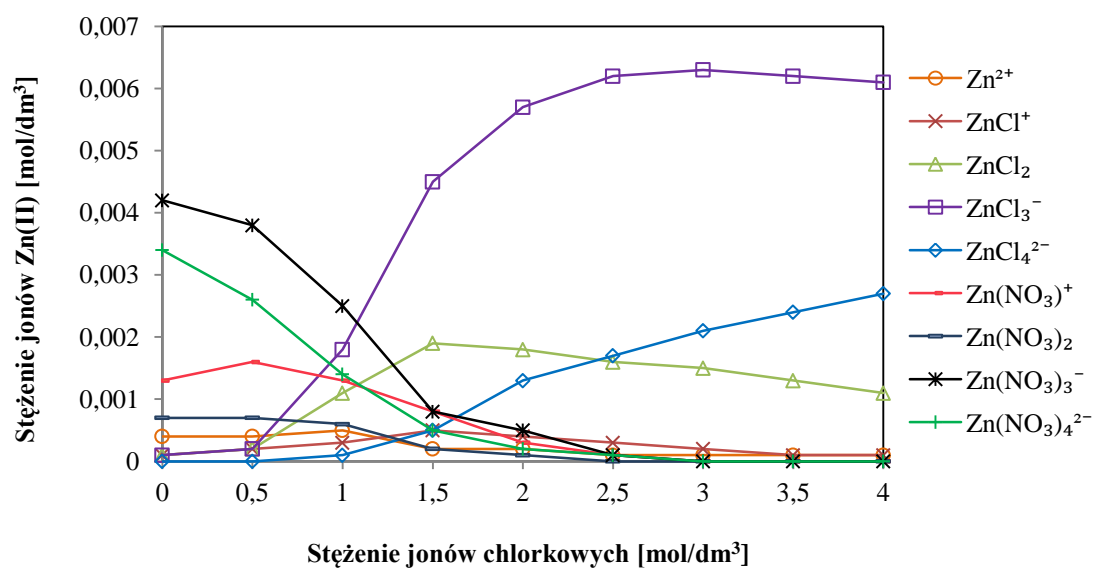
odzyskując 48 i 52% jonów Zn(II), odpowiednio dla D-4-IA i O-4-IA. W przypadku D-4-IA drugi stopień reekstrakcji pozwolił odzyskać 97% Zn(II), a w przypadku O-4-IA 100% Zn(II).

2.1.8. Mechanizm ekstrakcji jonów cynku(II)

Hydrofobowe *N*-alkilooksypirydynokarboksymidoamidy mogą tworzyć kompleksy z jonami cynku(II) według mechanizmu solwatacyjnego. Polega on na koordynacji obojętnego chlorokompleksu $ZnCl_2$ przez obojętne cząsteczki ekstrahenta (L). Centrum nukleofilowym ekstrahenta biorącym udział w tworzeniu wiązania solwatacyjnego jest pirydynowy atom azotu. Jako, że ekstrakcja badanymi związkami zachodzi w środowisku kwaśnym, możliwe jest również kompleksowanie ujemnie naładowanych chlorokompleksów jonów cynku(II): $ZnCl_3^-$ i $ZnCl_4^{2-}$ na drodze wymiany jonowej. Ogólną reakcję tworzenia chlorokompleksów jonów cynku(II) można zapisać jako:



By ustalić skład ekstrahowanych kompleksów jonów Zn(II) posłużono się modelem Pitzera i teorią specyficznych oddziaływań jonów. Pozwoliło to na dokonanie obliczeń składu kompleksów w roztworze, z którego prowadzona była ekstrakcja (Rys.29).

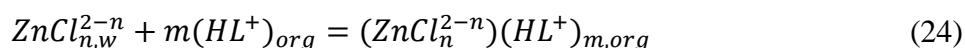


Rys. 29. Rozkład stężeń form cynku(II) w zależności od stężenia jonów chlorkowych w roztworze chlorkowo-azotanowym; $[Zn(II)] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $I = 4 \text{ mol/dm}^3$; $a_w = 0,835$ [176]

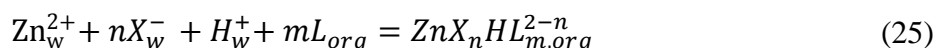
Z danych przedstawionych na powyższym wykresie rozkładu stężeń poszczególnych kompleksów Zn(II) wynika, że w zakresie stężenia jonów chlorkowych od 0 do 1 mol/dm³, cynk(II) występuje głównie w postaci kompleksów azotanowych: $Zn(NO_3)^+$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_3^-$ lub $Zn(NO_3)_4^{2-}$. Gdy stężenie Cl⁻ przekracza 1 mol/dm³, w znaczącej przewodzie powstaje anionowy chlorokompleks $ZnCl_3^-$. Oprócz niego pojawiają się również formy $ZnCl_2$ oraz $ZnCl_4^{2-}$. Obojętna postać chlorokompleksu $ZnCl_2$ ekstrahowana jest poprzez mechanizm solwatuujący, zgodnie z równaniem:



Z kolei forma anionowa chlorokompleksu, $ZnCl_3^-$ lub $ZnCl_4^{2-}$, może być ekstrahowana przez sprotonowaną formę ekstrahenta, co przedstawia równanie:



Biorąc pod uwagę powyższe rozważania oraz obecność w roztworze wodnym zarówno jonów chlorkowych, jak i jonów azotanowych(V), ogólne równanie przedstawiające ekstrakcję jonów cynku(II) można zapisać jako:



Aby ustalić, które formy chlorokompleksów są ekstrahowane, niezbędne jest wskazanie wszystkich równań ekstrakcji powstających w roztworze stanie równowagi. Całkowite stężenie jonów Zn(II) w roztworze chlorkowo-azotanowym można wyrazić poprzez równanie:

$$[Zn(II)]_w = [Zn^{2+}]_w + [ZnCl^+]_w + [ZnCl_2]_w + [ZnCl_3^-]_w + [ZnCl_4^{2-}]_w + [Zn(NO_3)^+]_w + [Zn(NO_3)_2]_w + [Zn(NO_3)_3^-]_w + [Zn(NO_3)_4^{2-}]_w \quad (26)$$

W równaniu 26 natomiast:

$$[ZnCl_i^{2-i}]_w = \beta_i [Zn^{2+}] [Cl^-]^i \quad (27)$$

$$[Zn(NO_3)_i^{2-i}]_w = \beta_i [Zn^{2+}] [(NO_3)^-]^i \quad (28)$$

We wzorach tych β_i oznacza wartość stałych trwałości kompleksów Zn(II) dla roztworów wodnych o stałej wartości siły jonowej $I = 4 \text{ mol/dm}^3$ (Tabela 17).

Tabela 17. Wartości stałej trwałości chlorkowych i azotanowych kompleksów Zn(II) [177]

Równanie stałych trwałości		$\beta_i = \frac{[ZnCl_i^{2-i}]_w}{[Zn^{2+}][Cl^-]_i}$	$\beta_i = \frac{[Zn(NO_3)_i^{2-i}]_w}{[Zn^{2+}][(NO_3^-)]_i}$
Wartość stałej β	i = 1	1,26	1,29
	i = 2	3,16	0,15
	i = 3	5,49	0,25
	i = 4	0,63	0,05

Biorąc pod uwagę stałe trwałości kompleksów, równanie 26 można wyrazić w sposób następujący:

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn^{2+}]_T}{(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{i,NO_3^-} [NO_3^-]^i + \sum_{i=1}^4 \beta_{i,Cl^-} [Cl^-]^i)} \quad (29)$$

W wersji uproszczonej przyjmuje ono postać:

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn(II)]_T}{\alpha_{Zn}} \quad (30)$$

Wzór na stałą równowagi ekstrakcji można zatem zapisać jako:

$$K_{ex} = \frac{[ZnX_n(HL)_m^{2-n}]}{[Zn^{2+}][X^-]^n[H^+][L]^m} \quad (31)$$

Podstawiając do równania na stałą równowagi reakcji wyrażenie 29, otrzymuje się:

$$K_{ex} = \frac{[ZnX_n(HL)_m^{2-n}](1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{i(NO_3^-)} [NO_3^-]^i + \sum_{i=1}^4 \beta_{i,Cl^-} [Cl^-]^i)}{Zn(II)_T [X^-]^n [H^+] [L]^m} \quad (32)$$

Wartość współczynnika podziału D można przedstawić zatem następująco:

$$D = \frac{[ZnX_n(HL)_m]^{2-n}}{[Zn(II)]_T} = \frac{K_{ex}[X^-]^n[H^+][L]^m}{(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{i(NO_3)}[NO_3^-]^i + \sum_{i=1}^4 \beta_{i,Cl^-}[Cl^-]^i)} \quad (33)$$

A po zlogarytmowaniu obu stron równania, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \log D = & \log K_{ex} + n \log [X^-] + \log [H^+] + m \log [L] \\ & - \log \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{i(NO_3)} [NO_3^-]^i + \sum_{i=1}^4 \beta_{i,Cl^-} [Cl^-]^i \right) \end{aligned} \quad (34)$$

W związku z powyższymi rozważaniami, analizę stechiometrii ekstrahowanego kompleksu cynku(II) przeprowadzono metodą graficzną w oparciu o wykresy zależności współczynników podziału ekstrakcji od stężenia jonów metalu, ekstrahenta oraz jonów chlorkowych. W celu określenia liczby jonów chlorkowych biorących udział w tworzeniu kompleksów z jonami cynku(II), wprowadzono zależność uwzględniającą stężenie wolnych jonów chlorkowych w roztworze, przy stałym stężeniu Zn(II) i ekstrahenta:

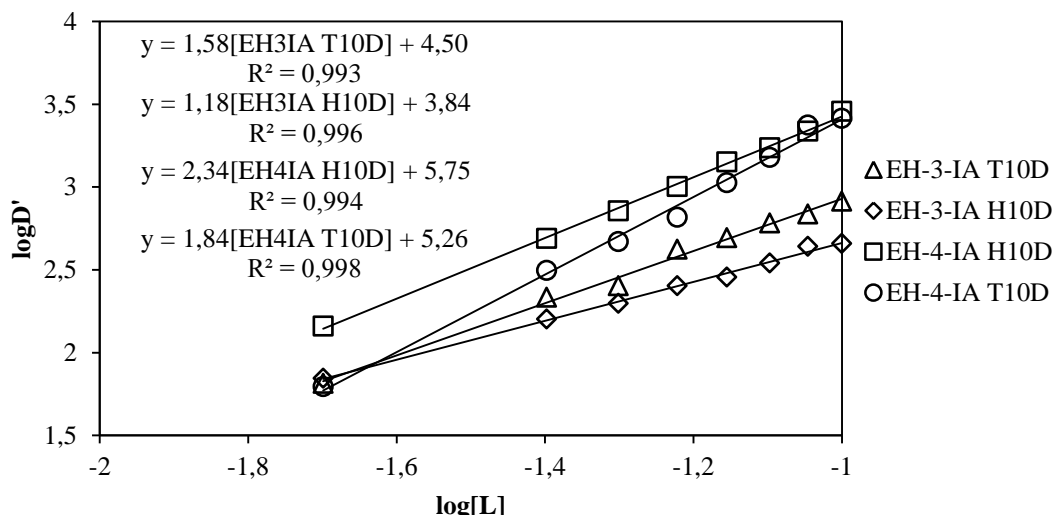
$$\log D' = \log D + \log \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{i(NO_3)} [NO_3^-]^i + \sum_{i=1}^4 \beta_{i,Cl^-} [Cl^-]^i \right) = \log D + \log \alpha_{Zn} \quad (35)$$

Stężenie wolnych jonów chlorkowych zostało obliczone według wzoru [178]:

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{T,w} - ([ZnCl^+]_w + 2[ZnCl_2]_w + 3[ZnCl_3^-]_w + 4[ZnCl_4^{2-}]_w) \quad (36)$$

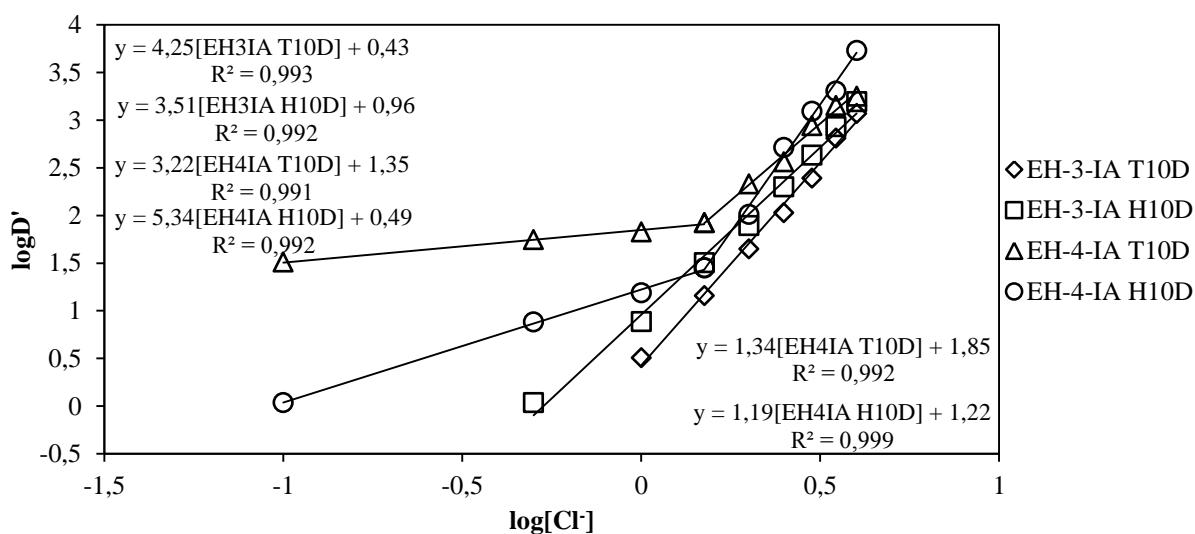
Rysunek 30 prezentuje logarytmiczną zależność współczynnika podziału D' od stężenia ekstrahenta dla związków EH-3-IA oraz EH-4-IA.

W przypadku EH-3-IA rozpuszczonego w roztworze toluenowym stosunek molowy Zn : L wynosi 1:2, a współczynnik kierunkowy prostej (a) ma wartość 1,58 ($R^2 = 0,993$). Zastosowanie roztworu heptanowego wpłynęło na zmianę stosunku molowego Zn : L, wynoszącego w tym przypadku 1:1 ($a = 1,18$, $R^2 = 0,996$). Dla EH-4-IA, niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika, stosunek molowy Zn : L wynosi 1:2 ($a = 1,84$, $R^2 = 0,998$ oraz $a = 2,34$, $R^2 = 0,994$, odpowiednio dla roztworu toluenowego i heptanowego). Uzyskane wyniki oznaczają zaangażowanie jednej lub dwóch cząsteczek EH-3-IA oraz dwóch cząsteczek EH-4-IA w tworzenie kompleksu z jonami Zn(II).



Rys. 30. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D' od stężenia ekstrahenta dla związków EH-3-IA oraz EH-4-IA; H10D = heptan + 10% dekanol, 10D = toluen + 10% dekanol; $[\text{Zn(II)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cl}^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$; $I = 4 \text{ mol/dm}^3$; $a_w = 0,835$

Dla związków EH-3-IA i EH-4-IA wyznaczono również logarytmiczną zależność współczynnika podziału D' od równowagowego stężenia jonów chlorkowych (Rys. 31).

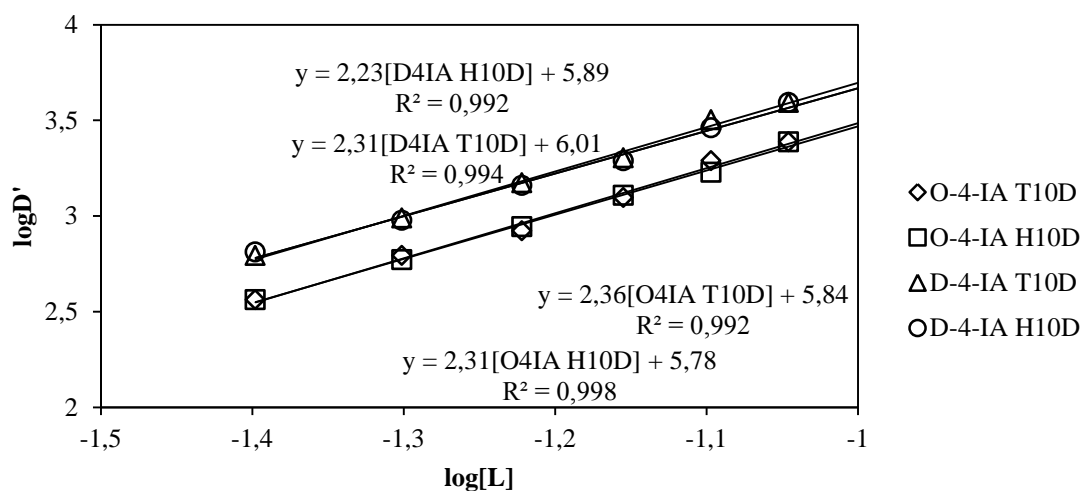


Rys. 31. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D' od stężenia jonów chlorkowych dla związków EH-3-IA oraz EH-4-IA; H10D = heptan + 10% dekanol, T10D = toluen + 10% dekanol; $[\text{Zn(II)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{L}] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{HNO}_3] = 0,5 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cl}^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$; $I = 4 \text{ mol/dm}^3$; $a_w = 0,835$

W przypadku ekstrahenta EH-3-IA wartość współczynnika kierunkowego prostej jest zbliżona do 4 i wynosi 4,25 ($R^2 = 0,993$) dla roztworu toluenowego oraz 3,51 ($R^2 = 0,992$) dla roztworu heptanowego. Wskazuje to, że stosunek molowy Zn : Cl wynosi 1:4. Odmienne zależność współczynnika podziału od stężenia jonów chlorkowych prezentuje się dla związku

EH-4-IA. Dla EH-4-IA niemożliwe było wyznaczenie krzywej regresji liniowej w całym zakresie stężenia jonów Cl^- . Z tego powodu wyznaczono dwie osobne krzywe: w zakresie $[\text{Cl}^-] = 0,1 - 1,5 \text{ mol/dm}^3$ oraz $[\text{Cl}^-] = 1,5 - 4 \text{ mol/dm}^3$. Gdy stężenie Cl^- wynosiło $0,1 - 1,5 \text{ mol/dm}^3$ współczynnik kierunkowy prostej zbliżony był do liczby 1 ($a = 1,34$, $R^2 = 0,992$ oraz $a = 1,19$, $R^2 = 0,999$ odpowiednio dla roztworu toluenowego i heptanowego). Wskazuje to na stosunek molowy $\text{Zn} : \text{Cl}$ wynoszący 1:1. Z kolei, gdy stężenie Cl^- znajdowało się w zakresie $1,5 - 4 \text{ mol/dm}^3$, współczynnik kierunkowy prostej wynosił 3,22 ($R^2 = 0,991$) oraz 5,34 ($R^2 = 0,992$). Taki wynik mówi o tworzeniu się kompleksów, w których stosunek molowy $\text{Zn}:\text{Cl}$ wynosi 1:3 oraz 1:5, odpowiednio dla roztworów toluenowych i heptanowych.

Dalsze rozważania nad stechiometrią kompleksów z jonami Zn(II) dotyczą ekstrahentów D-4-IA oraz O-4-IA i ekstrakcji z roztworów wodnych o $\text{pH} = 3,5$. Rysunek 32 przedstawia logarytmiczną zależność współczynnika podziału D od stężenia ekstrahenta dla związków D-4-IA oraz O-4-IA rozpuszczonych w toluenie lub heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekna-1-olu.

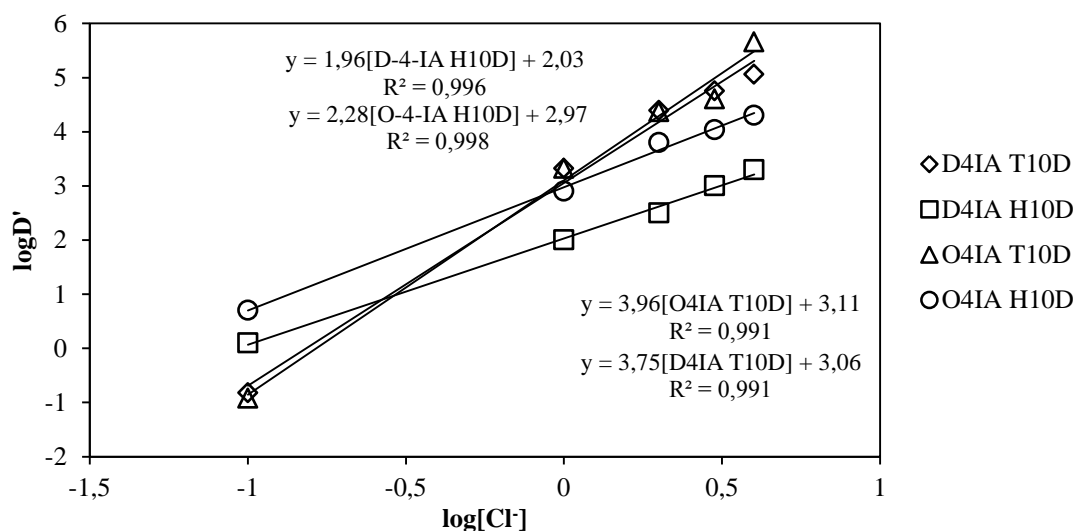


Rys. 32. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D' od stężenia ekstrahenta dla związków D-4-IA oraz O-4-IA; H10D = heptan + 10% dekanol, T10D = toluen + 10% dekanol; $[\text{Zn(II)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cl}^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$; $\text{pH} = 3,5$; $[\text{L}] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $\text{I} = 4 \text{ mol/dm}^3$; $a_w = 0,832$

Dla D-4-IA, bez względu na rodzaj rozpuszczalnika organicznego, wartość współczynnika nachylenia prostej wyznaczonej w funkcji regresji liniowej jest zbliżona do 2. Dla roztworu heptanowego wynosi ona 2,23 ($R^2 = 0,992$), natomiast dla roztworu toluenowego 2,31 ($R^2 = 0,994$). Podobną wartość przyjmują współczynniki kierunkowe prostej regresji

liniowej, gdy badanym związkiem jest O-4-IA. Dla roztworu toluenowego współczynnik wynosił 2,36 ($R^2 = 0,992$), natomiast dla roztworu heptanowego 2,31 ($R^2 = 0,998$). Oznacza to, że w przypadku obu związków dwie cząsteczki ekstrahenta biorą udział w kompleksowaniu jonu Zn(II).

Następnym krokiem było wyznaczenie logarytmicznej zależności współczynnika podziału D od równowagowego stężenia jonów chlorkowych dla związków D-4-IA oraz O-4-IA rozpuszczonych w toluenie lub w heptanie z 10% (v/v) dodatkiem modyfikatora (Rys. 33). W przypadku D-4-IA współczynnik nachylenia prostej był zbliżony do 2 (1,96, $R^2 = 0,999$) dla roztworu heptanowego oraz do 4 (3,75, $R^2 = 0,991$) dla roztworu toluenowego. Dla związku O-4-IA współczynniki te również były zbliżone do 2 (2,28, $R^2 = 0,998$) w przypadku roztworu heptanowego oraz do 4 (3,96, $R^2 = 0,991$) dla roztworu toluenowego. Oznacza to, że w przypadku obu związków stosunek molowy Zn : Cl wynosi 1:2 (gdy zastosowano rozpuszczalnik heptanowy) lub 1:4 (gdy zastosowano rozpuszczalnik toluenowy).



Rys. 35. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D' od stężenia jonów chlorkowych dla związków D-4-IA oraz O-4-IA; H10D = heptan + 10% dekanol, T10D = toluen + 10% dekanol; $[Zn(II)] = 0,01\ mol/dm^3$; $[Cl^-] = 3,5\ mol/dm^3$; pH = 3,5; $[L] = 0,1\ mol/dm^3$; $I = 4\ mol/dm^3$; $a_w = 0,832$

Analiza elementarna kompleksów

Dla ekstrahentów EH-4-IA, D-4-IA oraz O-4-IA przeprowadzono syntezę kompleksów z jonami Zn(II) a następnie wykonano analizę elementarną otrzymanych związków. W tabeli 18 przedstawiono procentową zawartość pierwiastków w poszczególnych związkach kompleksowych oraz wyznaczony na jej podstawie wzór stechiometryczny kompleksu.

Tabela 18. Uzyskane wyniki analizy elementarnej

Ekstrahent	Skład procentowy kompleksu	Wzór stechiometryczny kompleksu
EH-4-IA	C 50,08%; N 12,52%; H 7,06%; O 4,19%; Cl 18,56%; Zn 9,74%	$ZnCl_3H(EH-4-IA)_2$
D-4-IA	C 50,30%; N 11,00%; H 7,39%; O 4,63%; Cl 11,2%; Zn 8,56%	$ZnCl_4H_2(D-4-IA)_2$
O-4-IA	C 47,50%; N 11,87%; H 6,83%; O 4,52%; Cl 20,03%; Zn 9,24%	$ZnCl_4H_2(O-4-IA)_2$

Wyniki analizy elementarnej potwierdzają ustalenia dotyczące mechanizmu ekstrakcji jonów Zn(II) otrzymane metodą analizy graficznej, że zastosowanie zsyntezowanych ekstrahentów sprzyja ekstrakcji cynku(II) w formie anionowych chlorokompleksów $ZnCl_3^-$ i $ZnCl_4^{2-}$. Ponadto wyniki analizy wskazują, że na jedną cząsteczkę chlorokompleksu cynku przypadają dwie cząsteczki ekstrahenta. Ujemny ładunek utworzonego związku kompleksowego kompensowany jest poprzez sprotonowanie jednego lub dwóch pirydynowych atomów azotu w cząsteczkach ekstrahenta kationami wodoru pochodzącymi z HCl.

2.2. Ekstrakcja jonów Cu(II) z roztworów chlorkowych

Zsyntezowane *N'*-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidy poddano badaniom ekstrakcyjnym celem określenia ich zdolności kompleksowania i transportu jonów Cu(II) do fazy organicznej. Przeprowadzono w tym celu badania wstępne, w których ekstrakcja Cu(II) przebiegała z roztworu wodnego o stałej wartości siły jonowej i pH. Fazy organiczne przygotowano z zastosowaniem mieszaniny toluen z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Posiłkując się wynikami badań wstępnych wybrano grupę ekstrahentów, które poddano podstawowym badaniom ekstrakcyjnym. W ramach badań określono czas potrzebny do ustalenia stałej równowagi ekstrakcji, wpływ stężenia jonów Zn(II), Cl⁻ oraz ekstrahenta. Dodatkowo zbadany został wpływ stężenia HCl, rodzaju rozpuszczalnika oraz stężenia modyfikatora na wydajność ekstrakcji, wyznaczono również pojemność ekstrakcyjną ekstrahentów. Ostatnim etapem badań było przedstawienie mechanizmu ekstrakcji jonów Cu(II). Dokładną metodykę badań ekstrakcyjnych przedstawiono w IV części niniejszej pracy, w rozdziale 3.

Badania wstępne

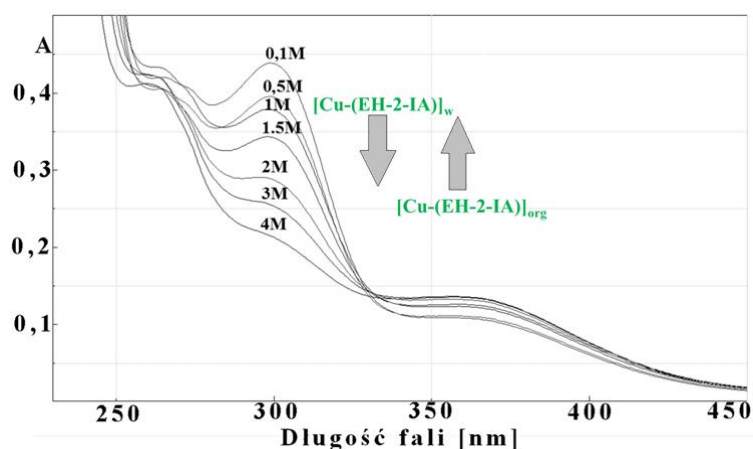
Badania wstępne przeprowadzono dla roztworów chlorkowych charakteryzujących się stałą siłą jonową, aktywnością wody oraz pH ($I = 4 \text{ mol/dm}^3$; $a_w = 0,832$; pH = 3,5). Użyte do badań fazy organiczne sporządzono z zastosowaniem mieszaniny toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Uzyskane wyniki (Tabela 19) wykazały, że ekstrahentami zdolnymi do przeniesienia jonów miedzi(II) do fazy organicznej są EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA, O-2-IA, O-3-IA oraz O-4-IA. Podczas ekstrakcji z użyciem pozostałych związków (D-2-IA, D-3-IA, D-4-IA) odnotowano tworzenie się trwałej emulsji. Dla związku O-3-IA uzyskano najwyższą wydajność ekstrakcji, która wzrastała z 19 do 100% wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych z 0 do $1,5 \text{ mol/dm}^3$. Choć stężenia jonów Cl⁻ zwiększono do 4 mol/dm^3 , ekstrakcja utrzymywała się na poziomie 100%. Z kolei ekstrakcja z użyciem związku O-2-IA wynosiła od 94 do 97% w całym badanym zakresie stężenia jonów chlorkowych. W przypadku związku EH-4-IA ekstrakcja wzrosła z 85 do 99% przy wzroście stężenia jonów chlorkowych z 0 do $0,5 \text{ mol/dm}^3$ i dalej utrzymywała się na poziomie 99%. W pozostałych przypadkach wydajność ekstrakcji wzrastała wraz ze wzrostem stężenia jonów

chlorkowych w zakresie 0-4 mol/dm³. I tak dla EH-2-IA, EH-3-IA i O-4-IA uzyskano wzrost ekstrakcji w zakresie 35-99%, 0-70% i 33-56%.

Tabela 19. Wpływ stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów miedzi(II), zakres błędu ≤ 0,2

Ekstrahent		EH-2-IA	EH-3-IA	EH-4-IA	D-2-IA	D-3-IA	D-4-IA	O-2-IA	O-3-IA	O-4-IA
Stężenie Cl ⁻ [mol/dm ³]	0,00	Ekstrakcja [%]								
		35	0	85	emulsja			97	19	33
	0,01	36	12	86				97	22	34
	0,10	33	17	97				96	38	38
	0,50	34	34	99				96	78	38
	1,00	37	42	99				95	98	37
	1,50	38	44	99				95	100	38
	2,00	39	48	97				94	100	40
	2,50	40	51	97				95	100	40
	3,00	63	51	96				95	100	47
3,50	87	62	96				94	99	52	
4,00	99	70	96				94	98	56	

Dodatkową obserwacją, jaką poczyniono podczas omawianych badań, było występowanie zielonego zabarwienia fazy wodnej po ekstrakcji związkiem EH-2-IA, co świadczyło o braku rozpuszczalności tworzącego się kompleksu metal-ligand w fazie organicznej. By potwierdzić to przypuszczenie, wykonano analizę UV-VIS faz wodnych otrzymanych w wyniku wytrząsania z fazą organiczną zawierającą ekstrahent EH-2-IA (Rys. 34).

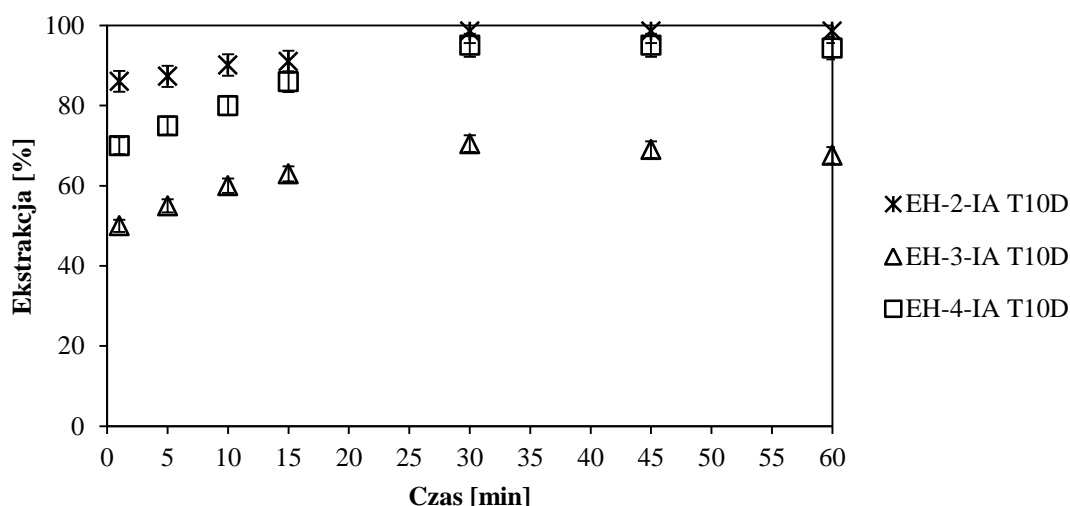


Rys. 34. Widma UV-VIS faz wodnych po ekstrakcji jonów miedzi(II) związkiem EH-2-IA rozpuszczonym w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu; [L] = 0,1 mol/dm³; [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³; [Cl⁻] = 0 – 4 mol/dm³; pH = 3,5; a_w = 0,832; I = 4 mol/dm³

Na wykresie zestawiono ze sobą siedem widm odpowiadających analizom wykonanym dla siedmiu różnych faz wodnych po ekstrakcji jonów miedzi(II). Wartość λ_{\max} wynosiła 300 nm i zarejestrowane przy niej pasmo jest charakterystyczne dla przejść elektronowych d-d zachodzących w związkach kompleksowych metali przejściowych. Z przedstawionego poniżej wykresu można odczytać, że charakterystyczny sygnał przy 300 nm jest najbardziej intensywny, gdy stężenie jonów chlorkowych równe jest 0,1 mol/dm³ ($A = 0,445$). Intensywność pasm maleje wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych i dla roztworu zawierającego 4 mol/dm³ Cl⁻ absorbcja wynosi 0,231. Świadczy to o wzroście rozpuszczalność kompleksu metal-ligand w fazie organicznej wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych w fazie wodnej. Większa rozpuszczalność kompleksu w fazie organicznej przekłada się na wzrost wydajności ekstrakcji, co potwierdzają wyniki zamieszczone w tabeli 21. Gdy stężenie jonów chlorkowych wzrasta w zakresie 0,1 – 4 mol/dm³ ekstrakcja jonów miedzi(II) wzrasta z 33 do 99%, natomiast absorbcja maleje z 0,445 do 0,231. Obserwowana zależność związana jest z właściwościami hydrofobowymi tworzącego się kompleksu. Przypuszcza się, że im więcej jonów chlorkowych wchodzi w skład sfery koordynacyjnej miedzi(II) tym bardziej hydrofobowy jest kompleks i jego rozpuszczalność w fazie organicznej, a zarazem wydajność ekstrakcji jonów metalu, wzrasta.

2.2.1. Wpływ czasu wytrząsania na ustalenie się stanu równowagi ekstrakcji

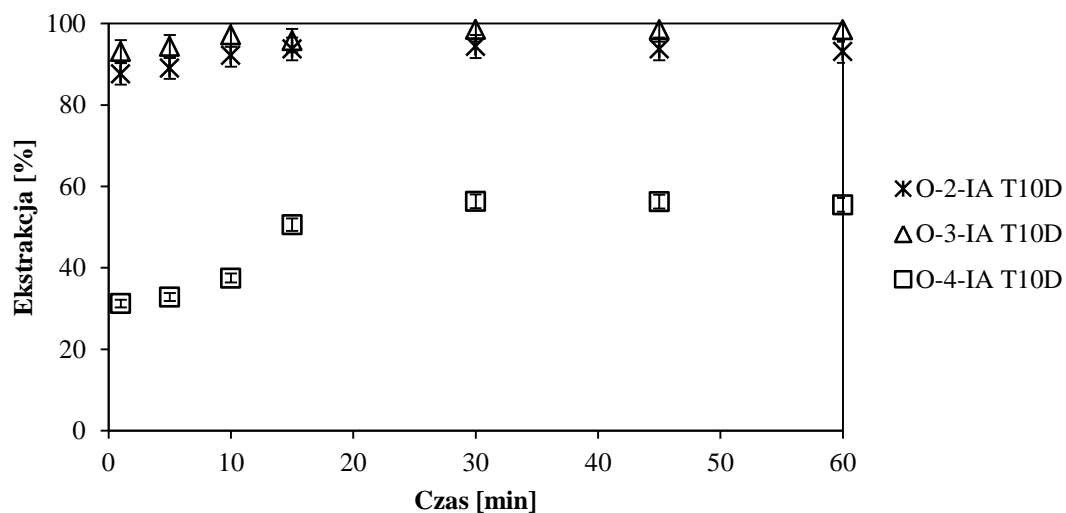
Dla związków z łańcuchem etyloheksylowym oraz oktylowym zbadano wpływ czasu wytrząsania na ustalenie się stanu równowagi ekstrakcji jonów miedzi(II). Wybór ekstrahentów podyktowany był wcześniejszymi wynikami, wskazującymi na właściwości ekstrakcyjne badanych związków. Rozpuszczalnikiem zastosowanym do badań był toluen z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu, a stężenie ekstrahenta wynosiło 0,1 mol/dm³. W składzie roztworów wodnych znajdowały się jony miedzi(II) (0,01 mol/dm³) oraz jony chlorkowe (3,5 mol/dm³). Ekstrakcję prowadzono przy stałej aktywności wody $a_w = 0,832$ oraz stałej sile jonowej $I = 4$ mol/dm³, natomiast pH roztworu wynosiło 3,5. Na rysunku 35 przedstawiono zależność ekstrakcji od czasu dla ekstrahentów EH-2-IA, EH-3-IA oraz EH-4-IA.



Rys. 35. Zależność ekstrakcji od czasu dla związków EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; $[L] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cu(II)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cl}^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$; $\text{pH} = 3,5$; $a_w = 0,832$; $I = 4 \text{ mol/dm}^3$

Na podstawie przedstawionej zależności czasu wytrząsania od procentu ekstrakcji stwierdzono, że czasem niezbędnym do osiągnięcia równowagi ekstrakcji jest 30 minut. Aczkolwiek, badane związki charakteryzowały się wysoką ekstrakcją jonów miedzi(II) już po 1 minucie kontaktu faz. W przypadku związku EH-2-IA ekstrakcja wzrastała w zakresie 86 – 99% wraz z wydłużeniem czasu wytrząsania z 1 do 30 minut i pomimo dalszego wydłużania czasu kontaktu faz utrzymywała się na poziomie 99%. Również dla EH-4-IA wydłużenie czasu wytrząsania z 1 do 30 minut przyczyniło się do wzrostu wydajności ekstrakcji w zakresie 70 – 95%. Wydłużenie czasu wytrząsania do 60 minut nie wpłynęło na wydajność ekstrakcji, która wynosiła 95%. Ekstrakcja z użyciem EH-3-IA wzrosła z 50 – 70% w czasie 1-30 minut i pozostała na poziomie 70% przez kolejne minuty wytrząsania.

W następnym kroku sprawdzono wpływ czasu wytrząsania na właściwości ekstrakcyjne związków O-2-IA, O-3-IA oraz O-4-IA (Rys. 36). Ponownie stwierdzono, że osiągnięcie równowagi ekstrakcji wymaga 30 minutowego czasu wytrząsania, aczkolwiek już 1 minuta kontaktu faz zapewniała wysoką ekstrakcję. W przypadku związku O-3-IA 1 minuta kontaktu faz pozwoliła na ekstrakcję 93% jonów miedzi(II), natomiast wydłużenie czasu do 30 minut zwiększyło ekstrakcję do 99%. Niewiele gorszy wynik uzyskano dla O-2-IA, z 87% ekstrakcji po 1 minucie i 95% po 30 minutach. Z kolei w przypadku O-4-IA wydłużenie czasu z 1 do 30 minut przyczyniło się do zwiększenia ekstrakcji z 31 do 56%. Dla wszystkich trzech związków z łańcuchem oktylowym dalsze wydłużenie czasu kontaktu faz nie przyczyniło się do zwiększenia wydajności ekstrakcji.



Rys. 36. Zależność ekstrakcji od czasu dla związków O-2-IA, O-3-IA, O-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; $[L] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cu(II)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cl}^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$; $\text{pH} = 3,5$; $a_w = 0,832$; $I = 4 \text{ mol/dm}^3$

2.2.2. Wpływ rozpuszczalnika i modyfikatora

Kolejnym krokiem było zbadanie wpływu rozpuszczalnika oraz stężenia modyfikatora na wydajność ekstrakcji (Tabela 20).

Tabela 20. Wpływ stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów miedzi(II) ekstrahentami rozpuszczonymi w heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu, zakres błęd $\leq 0,2$

Ekstrahent		O-3-IA	EH-3-IA	EH-4-IA	O-2-IA
Stężenie Cl^- [mol/dm^3]		Ekstrakcja [%]			
	0,00				59
	0,01				65
	0,10				70
	0,50				81
	1,00				83
	1,50	emulsja	emulsja	emulsja	92
	2,00				93
	2,50				95
	3,00		71		98
	3,50		65		99
	4,00	96	63		98

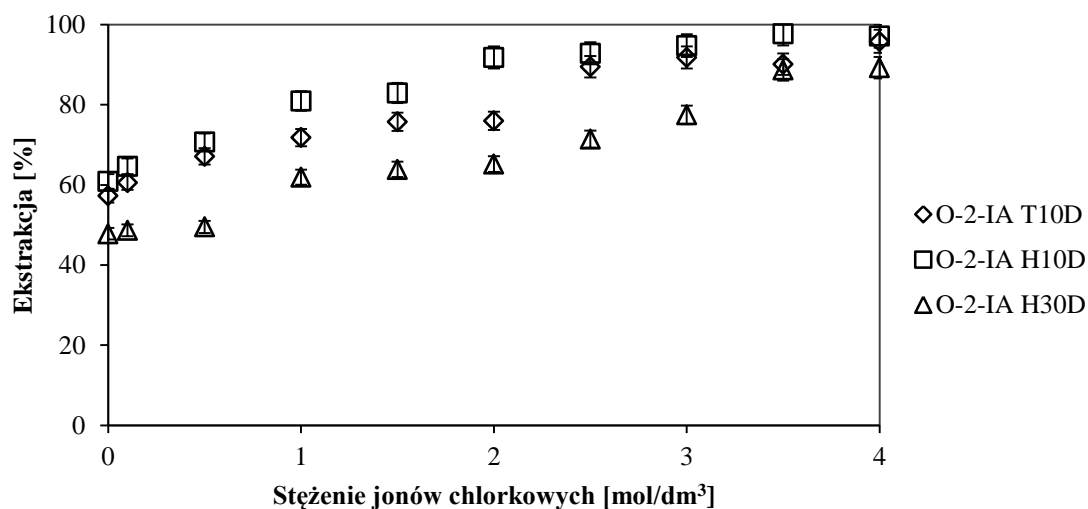
W oparciu o wcześniej zaprezentowane wyniki do badań wybrano cztery ekstrahenty cechujące się najlepszymi właściwościami ekstrakcyjnymi względem jonów Cu(II): EH-4-IA, EH-3-IA, O-3-IA oraz O-2-IA. Ekstrakcję prowadzono z roztworu zawierającego 0,01 mol/dm³ jonów miedzi(II) i od 0 do 4 mol/dm³ jonów Cl⁻. Ponadto roztwory wodne charakteryzowały się pH = 3,5, stałą wartością aktywności wody $a_w = 0,832$ oraz stałą wartością siły jonowej $I = 4 \text{ mol/dm}^3$. Roztwory organiczne przygotowano z wykorzystaniem heptanu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu, a stężenie badanego ekstrahenta wynosiło 0,1 mol/dm³.

Uzyskane wyniki wskazują związek O-2-IA jako najbardziej wydajny ekstrahent jonów Cu(II) w badanych warunkach. Dla O-2-IA wydajność ekstrakcji jonów miedzi(II) wzrosła z 59 do 98% wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych w zakresie 0 – 3 mol/dm³. Dalsze zwiększenie stężenia jonów chlorkowych do 4 mol/dm³ nie przyczyniło się do zmiany wydajności ekstrakcji, która wynosiła 98 – 99%.

W przypadku ekstrahenta O-3-IA stwierdzono wystąpienie trwałej emulsji w zakresie stężenia jonów chlorkowych 0–3,5 mol/dm³. Rozdział faz po wytrząsaniu możliwy był jedynie wtedy, gdy stężenie jonów chlorkowych wynosiło 4 mol/dm³. Wydajność ekstrakcji dla związku O-3-IA przy takim stężeniu jonów chlorkowych wynosiła 96%.

Przeprowadzając ekstrakcję z użyciem związku EH-3-IA stwierdzono wystąpienie trwałej emulsji w zakresie stężenia jonów chlorkowych 0–2,5 mol/dm³. Gdy stężenie jonów chlorkowych wynosiło 3 mol/dm³, wydajność ekstrakcji wyniosła 71%. Dalsze zwiększenie stężenia jonów chlorkowych w zakresie 3,5 – 4 mol/dm³ przyczyniło się do spadku ekstrakcji do 63%. Ostatnim z badanych ekstrahentów był związek EH-4-IA, jednakże w jego przypadku trwała emulsja wystąpiła w całym zakresie stężenia jonów chlorkowych 0 – 4 mol/dm³.

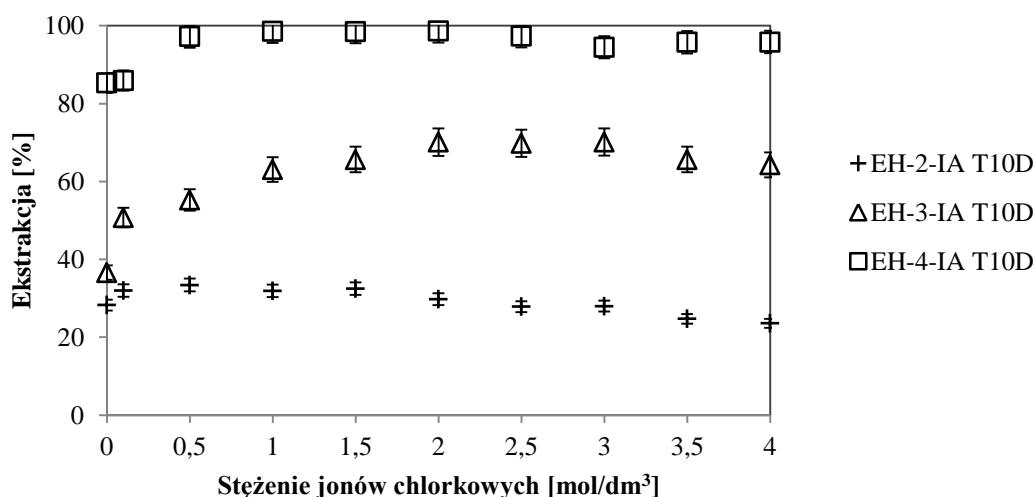
Następnie zbadany został wpływ stężenia modyfikatora (dekan-1-olu) na wydajność ekstrakcji Cu(II). Biorąc pod uwagę wcześniej uzyskane wyniki do badania wybrano jedynie związek O-2-IA. W oparciu o uzyskane dane (Rys. 37) ustalono, że zwiększenie stężenia modyfikatora ma ujemny wpływ na wydajność ekstrakcji. Spadek procentu ekstrakcji przy zastosowaniu roztworu heptanowego z 30% (v/v) dodatkiem modyfikatora wynosił od 10 do 25% względem wyników uzyskanych przy zastosowaniu roztworu heptanowego z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Taki rezultat zwiększenia udziału modyfikatora w fazie organicznej może wynikać z oddziaływania cząsteczek dekan-1-olu na grupy aktywne ekstrahenta i blokowania ich dostępności podczas tworzenia kompleksów z jonami miedzi(II).



Rys. 37. Zależność ekstrakcji od stężenia jonów chlorkowych dla związku O-2-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; H10D = heptan + 10% dekanol; H30D = heptan + 30% dekanol; [L] = 0,1 mol/dm³; [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³; [Cl⁻] = 0-4 mol/dm³; pH = 3,5; a_w = 0,832; I = 4 mol/dm³

2.2.3. Wpływ jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów miedzi(II) przy stałym stężeniu kwasu mineralnego

Kolejnym krokiem w badaniach nad ekstrakcją Cu(II) była ekstrakcja w warunkach stałego stężenia kwasu mineralnego ([HNO₃] = 0,5 mol/dm³). Celem badań było określenie właściwości ekstrakcyjnych badanych związków przy pH = 0,5 oraz stężeniu jonów chlorkowych mieszczącym się w zakresie 0 – 4 mol/dm³. Do badań wybrano związki z łańcuchem etyloheksylowym oraz oktylowym. Fazy wodne charakteryzowały się stałym stężeniem jonów miedzi(II) (0,01 mol/dm³) oraz różnym stężeniem jonów chlorkowych (0 – 3,5 mol/dm³). Aktywność wody oraz siła jonowa roztworów były stałe (a_w = 0,835, I = 4 mol/dm³). Oprócz tego zbadany został również roztwór o składzie: [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³, [HNO₃] = 0,5 mol/dm³, NaCl = 4 mol/dm³. Roztwory organiczne zawierające 0,1 mol/dm³ ekstrahenta przygotowano z użyciem toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Wyniki badań dla trzech związków z łańcuchem etyloheksylowym przedstawiono na rysunku 38.

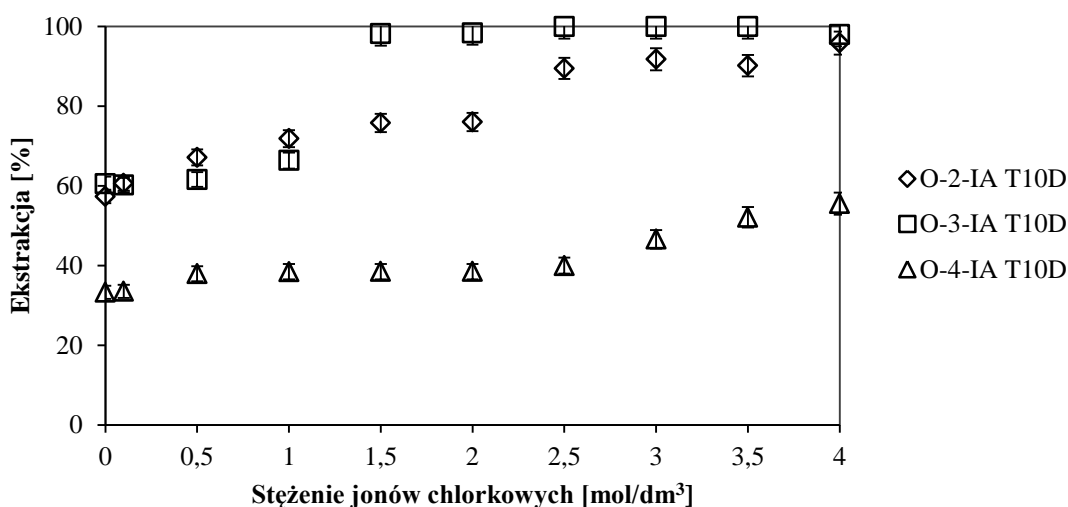


Rys. 38. Zależność ekstrakcji od stężenia jonów chlorkowych dla związków EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; [L] = 0,1 mol/dm³; [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³; [Cl⁻] = 0-4 mol/dm³; pH = 0,5; a_w = 0,835; I = 4 mol/dm³

Dane na wykresie wskazują związek EH-4-IA jako najlepszy ekstrahent jonów Cu(II) w badanych warunkach. Związek ten w zakresie stężenia jonów chlorkowych 0 – 0,5 mol/dm³ ekstrahuje Cu(II) z wydajnością do 98%. Dalsze zwiększanie stężenia jonów chlorkowych nie wpłynęło na procent ekstrakcji, który oscylował w granicach 94 – 98%. W przypadku związku EH-3-IA ekstrakcja wzrastała z 37 do 70% wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych w zakresie 0 – 2 mol/dm³. Wartość 70% ekstrakcji jonów miedzi(II) utrzymywała się, gdy stężenie jonów chlorkowych wynosiło 2 – 3 mol/dm³. Zwiększenie stężenia jonów Cl⁻ do wartości 4 mol/dm³ spowodowało kilkuprocentowy spadek ekstrakcji do 64%. Najmniejszą zdolnością do przenoszenia jonów Cu(II) w badanych warunkach charakteryzował się związek EH-2-IA. Dla tego ekstrahenta wydajność ekstrakcji wynosiła 24 – 29% w całym badanym zakresie stężenia jonów chlorkowych.

Na rysunku 39 przedstawiono wyniki uzyskane dla związków O-2-IA, O-3-IA oraz O-4-IA. W oparciu o uzyskane dane stwierdzono, że najlepszymi ekstrahentami okazały się O-3-IA. Pozwalał on na ekstrakcję powyżej 97% w zakresie stężenia jonów chlorkowych 1,5 – 4 mol/dm³. Gdy stężenie jonów chlorkowych było w zakresie 0-1 mol/dm³ ekstrakcja oscylowała pomiędzy 60 a 66%. Wysoka wydajność ekstrakcji cechowała również związek O-2-IA. Dla tego związku w zakresie stężenia jonów chlorkowych 0 – 2 mol/dm³ ekstrakcja wzrastała z 57 do 76%. Dalsze zwiększenie stężenia jonów chlorkowych w zakresie 2,5 – 4 mol/dm³ przyczyniło się do wzrostu ekstrakcji z 89 do 98%. Najmniej wydajnym związkiem okazał się O-4-IA, dla którego ekstrakcja wzrastała wraz ze wzrostem stężenia

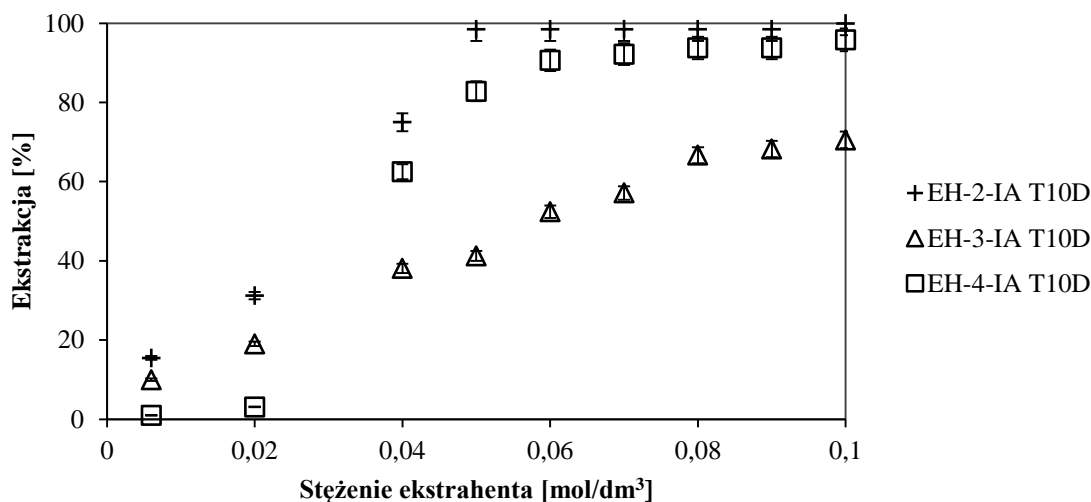
jonów chlorkowych z 33 do 56%. We wszystkich przedstawionych przypadkach wpływ stężenia jonów chlorkowych na odzysk jonów miedzi(II) z roztworu wodnego był dodatni.



Rys. 39. Zależność ekstrakcji od stężenia jonów chlorkowych dla związków O-2-IA, O-3-IA, O-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; [L] = 0,1 mol/dm³; [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³; [Cl⁻] = 0 – 4 mol/dm³; pH = 0,5; a_w = 0,835; I = 4 mol/dm

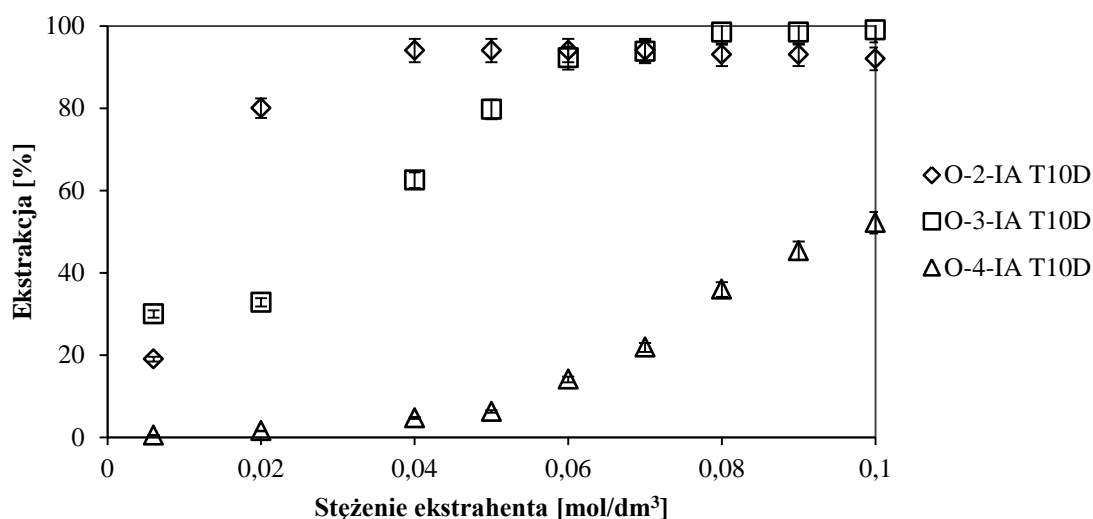
2.2.4. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji

W celu określenia wpływu stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji jonów Cu(II) przeprowadzono badania z użyciem sześciu wybranych związków: EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA, O-2-IA, O-3-IA oraz O-4-IA. Wybór oparto na wynikach wcześniejszych badań ekstrakcyjnych względem jonów miedzi(II). Do przygotowania faz organicznych użyto mieszaniny toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Stężenie ekstrahenta w fazie organicznej wynosiło 0,006 – 0,1 mol/dm³. Fazy wodne zawierały stałe stężenie jonów miedzi(II) (0,01 mol/dm³) oraz jonów chlorkowych (3,5 mol/dm³). Ekstrakcję prowadzono przy stałej aktywności wody a_w = 0,832, stałej sile jonowej I = 4 mol/dm³ oraz pH równym 3,5. Wyniki badań przeprowadzone dla związków z łańcuchem etyloheksylowym przedstawiono na rysunku 40.



Rys. 40. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji przedstawiony dla związków EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; $[L] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[Cl^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$, $a_w = 0,832$, $I = 4 \text{ mol/dm}^3$

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że wydajność ekstrakcji wzrasta wraz ze wzrostem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej. Stężeniem pozwalającym na efektywną ekstrakcję jonów miedzi(II) związkiem EH-2-IA jest $0,05 \text{ mol/dm}^3$ (98%), a w przypadku EH-4-IA jest to $0,06 \text{ mol/dm}^3$ (91%). Najniższy wynik uzyskano dla EH-3-IA, dla którego 67 – 71% jonów Cu(II) ekstrahowane jest przez związek w stężeniu $0,08\text{-}0,1 \text{ mol/dm}^3$. Dalsza część badań dotyczyła ekstrakcji jonów miedzi(II) związkami z łańcuchem oktylowym (Rys. 41).



Rys. 41. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji przedstawiony dla związków O-2-IA, O-3-IA, O-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; $[L] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[Cl^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$, $\text{pH} = 3,5$, $a_w = 0,832$, $I = 4 \text{ mol/dm}^3$

Najlepszymi właściwościami ekstrakcyjnymi względem jonów Cu(II) charakteryzował się O-2-IA, ekstrahujący 94% jonów miedzi(II) już przy stężeniu 0,04 mol/dm³ ekstrahenta. Z kolei związek O-3-IA był zdolny do ekstrakcji 98% jonów Cu(II), jednakże jedynie w zakresie stężenia 0,08 – 0,1 mol/dm³. Obniżenie stężenia tego związku do 0,06 – 0,07 mol/dm³ przyczyniło się do niewielkiego spadku wartości ekstrakcji (93%). Najślabszy wynik uzyskano dla związku O-4-IA, osiągającego zaledwie 52% ekstrakcji jonów Cu(II) przy swoim maksymalnym stężeniu wynoszącym 0,1 mol/dm³.

Spośród badanych związków najlepszymi właściwościami ekstrakcyjnymi względem jonów Cu(II) wykazały się EH-2-IA oraz O-2-IA, zdolne do ponad 90% ekstrakcji już przy stężeniu 0,05 i 0,04 mol/dm³.

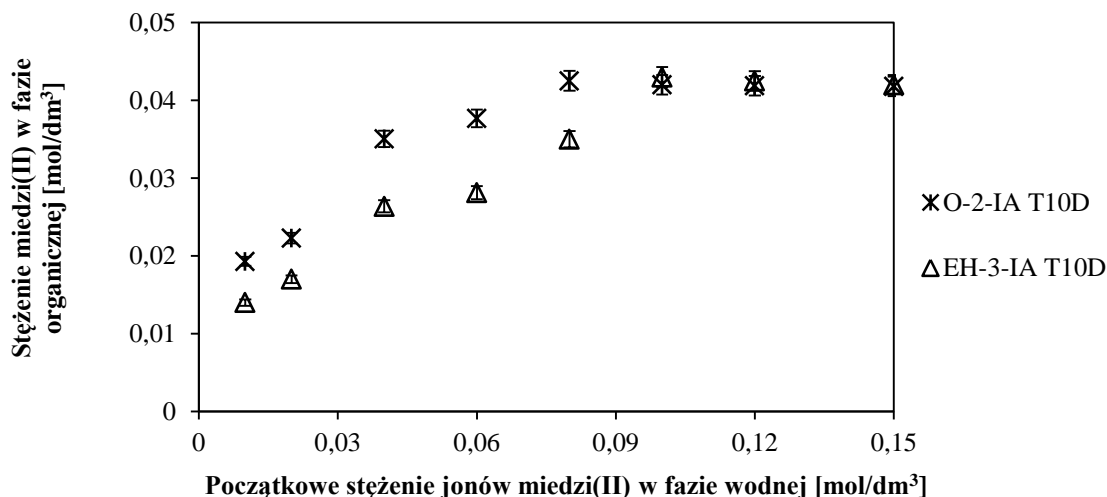
2.2.5. Badania pojemności ekstrakcyjnej

Celem wyznaczenia pojemności ekstrakcyjnej wybranych związków sporządzono serię roztworów wodnych, które zawierały od 0,02 do 0,15 mol/dm³ jonów miedzi(II). Roztwory te cechowały się stałym stężeniem jonów chlorkowych (3,5 mol/dm³), stałą aktywnością wody ($a_w = 0,832$), siłą jonową równą 4 mol/dm³ oraz pH równym 3,5. W oparciu o wcześniejsze wyniki do badania pojemności ekstrakcyjnej wybrano: EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA, O-2-IA, O-3-IA i O-4-IA.

W trakcie badań okazało się, że w przypadku związków O-3-IA, O-4-IA, EH-2-IA oraz EH-4-IA w kontakcie z roztworem o stężeniu Cu(II) większym niż 0,01 mol/dm³ powstała trwała emulsja. Rozdział faz po ekstrakcji możliwy był w przypadku związków O-2-IA oraz EH-3-IA. Wyniki uzyskane dla tych związków przedstawiono na rysunku 42.

W przypadku związku O-2-IA zauważona została zależność, wedle której wzrost stężenia Cu(II) w fazie wodnej w zakresie 0,02 – 0,08 mol/dm³ przyczynia się do gwałtownego wzrostu stężenia Cu(II) w fazie organicznej po ekstrakcji (0,019 – 0,043 mol/dm³). Dalszy wzrost stężenia jonów miedzi(II) w fazie wodnej w zakresie 0,08 – 0,15 mol/dm³ nie powodował wzrostu stężenia tych jonów w fazie organicznej ($[Cu(II)] = 0,043$ mol/dm³).

Wyniki otrzymane dla związku EH-3-IA wskazują, że wzrost stężenia jonów Cu(II) w fazie wodnej w zakresie 0,01 – 0,1 mol/dm³ powoduje wzrost ich stężenia w fazie organicznej. Maksymalna wartość stężenia jonów Cu(II) w fazie organicznej wynosi 0,043 mol/dm³. Dalsze zwiększanie stężenia jonów Cu(II) w fazie wodnej nie powoduje wzrostu stężenia w fazie organicznej.



Rys. 42. Zależność stężenia jonów miedzi(II) w fazie organicznej od początkowego stężenia jonów miedzi(II) w fazie wodnej, badana dla związków O-2-IA oraz EH-3-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekanol; [L] = 0,1 mol/dm³; [Cl⁻] = 3,5 mol/dm³; [Cu(II)] = 0,01 – 0,15 mol/dm³; pH = 3,5; a_w = 0,832; I = 4 mol/dm³

Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono pojemność ekstrakcyjną związków EH-3-IA oraz O-2-IA, która w obu przypadkach wynosiła 0,43 mola jonów Cu(II) na 1 mol ekstrahenta.

2.2.6. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję jonów miedzi(II) z roztworu chlorkowego

Przedstawione dotychczas badania potwierdziły pozytywny wpływ jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów Cu(II) z kwaśnych roztworów wodnych przez badane ekstrahenty. Kolejnym punktem badań przeprowadzonym dla wszystkich dziewięciu ekstrahentów było określenie wpływu HCl na ekstrakcję jonów Cu(II) (Tabela 21). Fazy wodne charakteryzowały się stałym stężeniem jonów Cu(II) (0,01 mol/dm³) i jonów chlorkowych (4 mol/dm³). Stężenie HCl w przygotowanych roztworach wodnych wynosiło od 0 do 4 mol/dm³, tym samym wpływając na pH roztworu, wynoszące od 0,6 do 4,5. Fazy organiczne zawierające 0,1 mol/dm³ ekstrahenta przygotowano przy użyciu toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu.

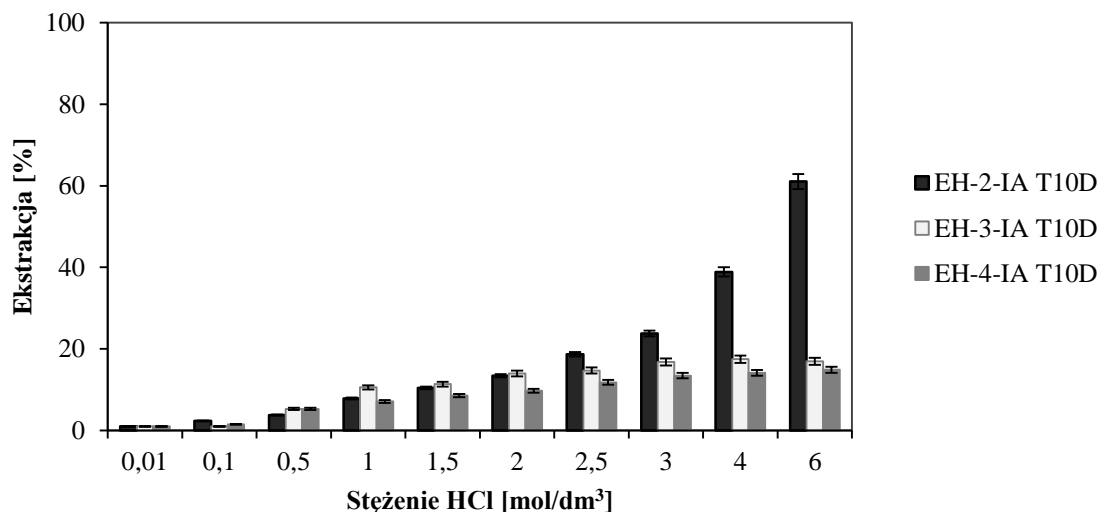
Tabela 21. Wyniki badania wpływu stężenia HCl na ekstrakcję jonów miedzi(II), zakres błędu $\leq 0,2$

Ekstrakcja [%]						
Ekstrahent	Skład fazy wodnej					
	4 M HCl, 0 M NaCl	3 M HCl, 1 M NaCl	2 M HCl, 2 M NaCl	1 M HCl, 3 M NaCl	0,5 M HCl, 3,5 M NaCl	0 M HCl, 4 M NaCl
EH-2-IA	39	33	32	17	12	4
EH-3-IA	17	16	15	14	14	3
EH-4-IA	14	15	16	17	13	6
D-2-IA	74	56	34	19	6	4
D-3-IA	Emulsja					
D-4-IA	Emulsja					
O-2-IA	72	52	30	18	9	6
O-3-IA	Emulsja					
O-4-IA	Emulsja					

Na podstawie przedstawionych w tabeli 20 wyników stwierdzono, że spośród badanych ekstrahentów najlepszymi właściwościami ekstrakcyjnymi względem jonów Cu(II) charakteryzuje się D-2-IA. Dla tego związku wydajność ekstrakcji wzrastała z 4 do 74% przy wzroście stężenia HCl w fazie wodnej z 0 do 4 mol/dm³. Podobne wyniki uzyskano dla O-2-IA, dla którego w badanym zakresie stężeń HCl ekstrakcja wzrosła z 6 do 72%. Z kolei dla EH-2-IA ekstrakcja Cu(II) mieściła się w zakresie 4–39%. Niestety, związki EH-4-IA i EH-3-IA ekstrahowały jony Cu(II) z mniejszą wydajnością (nieprzekraczającą 14%). W przypadku pozostałych badanych związków (D-3-IA, D-4-IA, O-3-IA, O-4-IA) podczas wytrząsania utworzyła się trwała emulsja.

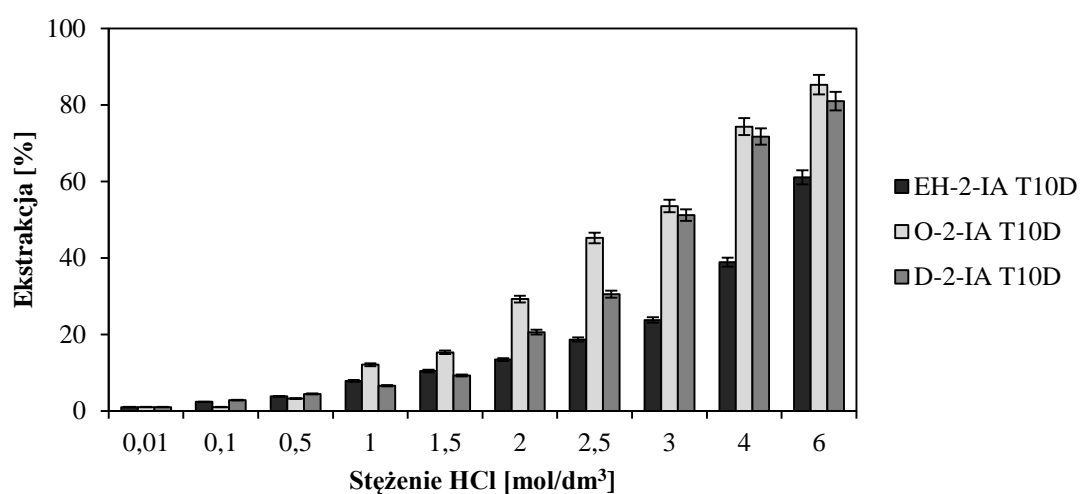
Dla ekstrahentów, które nie tworzyły trwałej emulsji, przeprowadzono dodatkowe badanie wpływu stężenia HCl na wydajność ekstrakcji (Rys. 43). W tym celu przygotowano szereg roztworów wodnych o stężeniu HCl 0,01 – 6 mol/dm³ i stężeniu jonów Cu(II) 0,01 mol/dm³. Fazy organiczne stanowiły roztwory ekstrahentów o stężeniu 0,1 mol/dm³, przygotowane z użyciem mieszaniny toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu.

Na podstawie przedstawionych wyników potwierdzono pozytywny wpływ HCl na ekstrakcję Cu(II) badanymi związkami. Podczas gdy stężenie HCl wzrastało (0,01 – 6 mol/dm³) dla związku EH-2-IA ekstrakcja zwiększyła się z 1 do 61%. Pewien wzrost wydajności ekstrakcji stwierdzono również w przypadku związków EH-3-IA oraz EH-4-IA, jednak ekstrakcja nie przekraczała odpowiednio 17 i 15%.



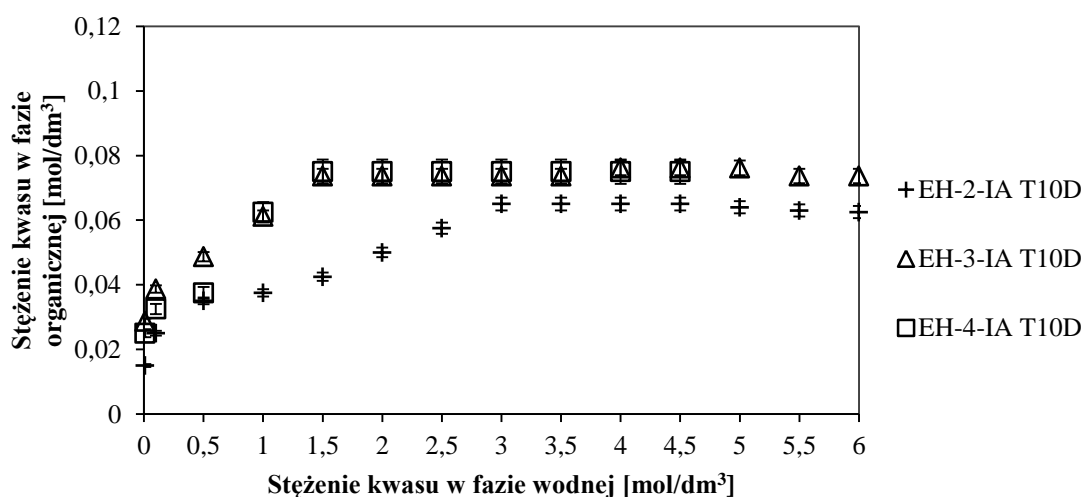
Rys. 43. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję jonów miedzi(II) dla związków EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol; [L] = 0,1 mol/dm³, [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³; [HCl] = 0,01 - 6 mol/dm³

W celach porównawczych zestawiono również wyniki uzyskane dla izomerów w pozycji 2: EH-2-IA, O-2-IA oraz D-2-IA (Rys. 44). Związkiem o najlepszych właściwościach ekstrakcyjnych względem jonów Cu(II) był O-2-IA, dla którego ekstrakcja wzrastała z 1 do 85%, gdy stężenie HCl zmieniało się w zakresie 0,01 – 6 mol/dm³. Związkiem wykazującą nieco niższą efektywnością ekstrakcji jonów Cu(II) okazał się D-2-IA, dla którego ekstrakcja wzrastała z 1 do 81%. W przypadku EH-2-IA maksimum ekstrakcji osiągnięte przy stężeniu HCl równym 6 mol/dm³ wynosiło 61% i był to tym samym najniższy z wyników uzyskanych dla badanej serii związków przy tym stężeniu HCl.



Rys. 44. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję jonów miedzi(II) dla związków EH-2-IA, O-2-IA, D-2-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol; [L] = 0,1 mol/dm³, [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³; [HCl] = 0,01 – 6 mol/dm³

Fazy organiczne po ekstrakcji jonów miedzi(II) z roztworów wodnych zawierających 0,01 – 6 mol/dm³ HCl poddane zostały także analizie miareczkowej. Celem tej analizy było ustalenie ilości kwasu mineralnego przenieszonego do fazy organicznej podczas ekstrakcji. Dla związków z łańcuchem etyloheksylovym zależność stężenia HCl w fazie organicznej od stężenia kwasu w fazie wodnej została przedstawiona na rysunku 45.

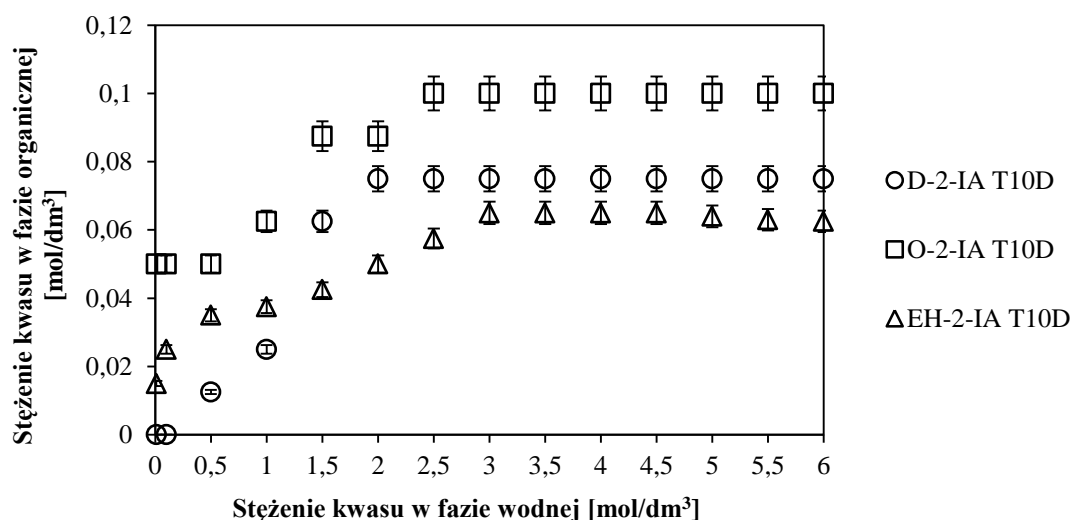


Rys. 45. Zależność stężenia kwasu w fazie organicznej od stężenia HCl w fazie wodnej dla związków z łańcuchem etyloheksylovym, T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol

Maksymalną ilością kwasu, jaką może przenieść do fazy organicznej związek EH-2-IA, jest 0,65 mola na 1 mol ekstrahenta. W przypadku związków EH-3-IA oraz EH-4-IA maksymalna ilość przeniesionego kwasu wynosi 0,75 mola na 1 mol ekstrahenta. Ponieważ wraz ze wzrostem stężenia HCl rośnie również procent ekstrakcji, stwierdzono że transportowany do fazy organicznej kwas prawdopodobnie bierze udział w koordynacji jonów miedzi(II).

W kolejnym kroku badań postanowiono zestawić ze sobą wyniki analizy miareczkowej uzyskane dla wszystkich izomerów w pozycji 2 (Rys. 46). Wybór związków wynikał z wcześniej uzyskanych rezultatów badań, wskazujących na szczególnie potencjał tych związków jako ekstrahentów jonów Cu(II). Najwyższą ilością przeniesionego kwasu charakteryzował się O-2-IA, będący w stanie przetransportować 1 mol HCl na 1 mol ekstrahenta. Niższą wartość, wynoszącą 0,75 mola HCl na 1 mol ekstrahenta, uzyskano dla związku D-2-IA. W przypadku EH-2-IA przeniesione zostało maksymalnie 0,65 mola HCl na 1 mol ekstrahenta. Maksymalne stężenie kwasu w fazie organicznej osiągnięto przy stężeniu HCl w fazie wodnej wynoszącym 2, 2,5 lub 3 mol/dm³, odpowiednio dla D-2-IA, O-2-IA oraz EH-2-IA. Biorąc pod uwagę wyniki ekstrakcyjne, które wskazują, że zwiększenie stężenia

HCl sprzyja ekstrakcji jonów Cu(II), również w przypadku tych izomerów można przypuszczać o udziale HCl w tworzeniu ekstrahowanego kompleksu.



Rys. 46. Zależność stężenia kwasu w fazie organicznej od stężenia HCl w fazie wodnej dla związków D-2-IA, O-2-IA oraz EH-2-IA, T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol

2.2.7. Reekstrakcja jonów miedzi(II) z fazy organicznej po procesie ekstrakcji

Badania nad reekstrakcją jonów Cu(II) z naładowanej fazy organicznej przeprowadzono dla następujących związków: EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA, O-2-IA oraz O-3-IA. W celu przeprowadzenia badań przygotowano roztwory ekstrahentów o stężeniu 0,1 mol/dm³ używając jako rozpuszczalnika toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Fazy organiczne kontaktowano z wybranym roztworem wodnym zawierającym 3,5 mol/dm³ jonów chlorkowych i 0,01 mol/dm³ jonów miedzi(II). Roztwór ten charakteryzował się stałą aktywnością wody $a_w = 0,832$, stałą siłą jonową $I = 4$ mol/dm³ oraz pH = 3,5. Otrzymane po ekstrakcji naładowane fazy organiczne poddano reekstrakcji z szeregiem wodnych faz odbierających (Tabela 22).

Tabela 22. Reekstrakcja jonów miedzi(II) z naładowanej fazy organicznej; T10D = toluen + 10 (v/v) dekan-1-ol

Ekstrahent	Skład fazy odbierającej [%]										
	H ₂ O	Na ₂ SO ₄			NaNO ₃			HNO ₃			HCl
		0,1	1	5	0,1	1	5	0,1	1	5	5
Dokładność [%] ± 0,2-0,3											
EH-2-IA T10D	33	39	58	100	26	33	57	16	44	100	4
EH-3-IA T10D	19	89	98	81	42	56	50	98	100	90	70
EH-4-IA T10D	100	100	100	91	100	100	100	100	100	77	100
O-3-IA T10D	71	69	89	100	30	41	47	18	38	42	34
O-4-IA T10D	62	67	74	97	62	66	81	*E	48	87	*E

*E – trwała emulsja

W przypadku związku EH-2-IA zastosowanie 5% roztwór Na₂SO₄ lub 5% roztwór HNO₃ jako fazy odbierającej pozwoliło uzyskać 100% odzysk wyekstrahowanych jonów Cu(II). Czynniki te umożliwiły całkowity odzysk jonów miedzi(II) w jednostopniowej reekstrakcji, przy stosunku faz organicznej do wodnej wynoszącym 1. Tak samo wysoki odzysk jonów metalu uzyskano w przypadku O-2-IA, gdy fazą odbierającą był 5% roztwór Na₂SO₄. Niestety, w przypadku tego związku inne proponowane czynniki reekstrahujące nie pozwoliły na odzysk więcej niż 89% jonów Cu(II). Dla związku EH-3-IA odpowiednimi fazami odbierającymi były roztwory: 1% Na₂SO₄ (R = 98%), 0,1% HNO₃ (R = 98%) oraz 1% HNO₃ (R = 100%). Z kolei dla związku O-3-IA najlepszą fazą odbierającą był 5% roztwór Na₂SO₄ (R = 97%). W przypadku EH-4-IA zastosowanie wody jako fazy odbierającej pozwoliło na 100% odzysk jonów miedzi(II). Taki sam efekt uzyskano stosując roztwory: 0,1 i 1% Na₂SO₄, 0,1, 1 i 5% NaNO₃, 0,1 i 1% HNO₃ oraz 5% HCl.

2.2.8. Mechanizm ekstrakcji jonów miedzi(II)

Całkowite stężenie jonów miedzi(II) w wodnym roztworze chlorkowo-azotanowym można opisać za pomocą równania:

$$[\text{Cu(II)}]_{\text{T}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{w}} + [\text{CuCl}^+]_{\text{w}} + [\text{CuCl}_2]_{\text{w}} + [\text{CuCl}_3^-]_{\text{w}} + [\text{CuCl}_4^{2-}]_{\text{w}} + [\text{Cu(NO}_3)_+]_{\text{w}} \quad (37)$$

Wykorzystując wzór na stałą trwałości kompleksów β_i , równanie to można przeształcić do postaci:

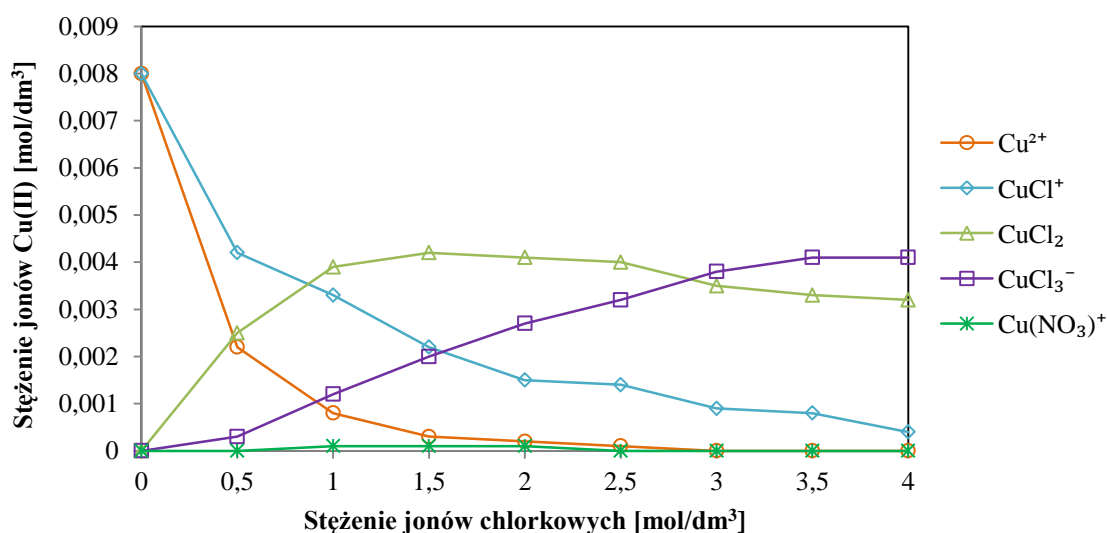
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_T}{(1 + \beta_{1,\text{NO}_3^-}[\text{NO}_3^-] + \beta_{1,\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] + \beta_{2,\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-]^2 + \beta_{3,\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-]^3 + \beta_{4,\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-]^4)} \quad (38)$$

Gdy siła jonowa jest stała ($I = 4 \text{ mol/dm}^3$), stałe trwałości kompleksów wynoszą odpowiednio: $\beta_{1,\text{NO}_3^-} = 0,07$; $\beta_{1,\text{Cl}^-} = 4,0$; $\beta_{2,\text{Cl}^-} = 4,7$; $\beta_{3,\text{Cl}^-} = 1,6$; $\beta_{4,\text{Cl}^-} = 0,17$ [48].

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania dotyczące składu kompleksów miedzi(II) w roztworze chlorkowo-azotanowym, całkowite stężenie jonów Cu(II) można zapisać jako:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu(II)}]_T}{(1 + \beta_{1,\text{NO}_3^-}[\text{NO}_3^-]^i + \sum_{i=1}^4 \beta_{i,\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-]^i)} = \frac{[\text{Cu(II)}]_T}{\alpha_{\text{Cu}}} \quad (39)$$

Powyższe równania stanowią podstawę do wyznaczenia składu kompleksów tworzonych przez jony miedzi(II) w roztworze chlorkowo – azotanowym. Rozkład stężeń poszczególnym kompleksów jonów Cu(II) w zależności od stężenia jonów chlorkowych przedstawiono na rysunku 47.

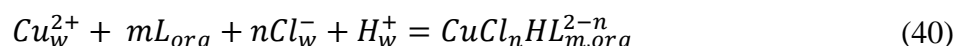


Rys. 47. Rozkład stężeń form kompleksów miedzi(II) w zależności od stężenia jonów chlorkowych; $[\text{Cl}^-] = 0 - 4 \text{ mol/dm}^3$

Przy stężeniu Cl^- w zakresie $0 - 0,5 \text{ mol/dm}^3$ w roztworze przeważają jony Cu^{2+} oraz CuCl^+ . Gdy stężenie Cl^- wzrasta do $0,5 \text{ mol/dm}^3$, znaczenia nabiera forma CuCl_2 , będąca obojętną

formą chlorokompleksu. Dalsze zwiększanie stężenia jonów chlorkowych powoduje również powstawanie kompleksu anionowego CuCl_3^- .

Ponieważ ekstrakcja z zastosowaniem badanych ekstrahentów zachodzi tym lepiej, im wyższe jest stężenie jonów chlorkowych, jony Cu(II) ekstrahowane są najprawdopodobniej w postaci kompleksów obojętnych CuCl_2 oraz anionowych CuCl_3^- . Tworzenie się kompleksu jonów Cu(II) z kwaśnego roztworu chlorkowego można zatem opisać za pomocą równania:



W przypadku słabo kwaśnych roztworów wodnych ($\text{pH} = 3,5$), w równaniu (40) pomijany jest udział jonów wodorowych. W takiej sytuacji stałą trwałości K_{ex} utworzonego kompleksu można zapisać jako:

$$K_{ex} = \frac{[\text{CuCl}_nL_m]^{2-n}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^n[L]^m} \quad (41)$$

Wprowadzając równanie 39 do równania 41, otrzymujemy:

$$K_{ex} = \frac{[\text{CuCl}_nL_m]^{2-n} \alpha_{Cu}}{[\text{Cu(II)}]_T \beta_i [\text{Cl}^-]^n [L]^m} \quad (42)$$

W równaniu 42 stosunek stężenia kompleksu w fazie organicznej do jego stężenia w fazie wodnej nazwany jest współczynnikiem podziału, D :

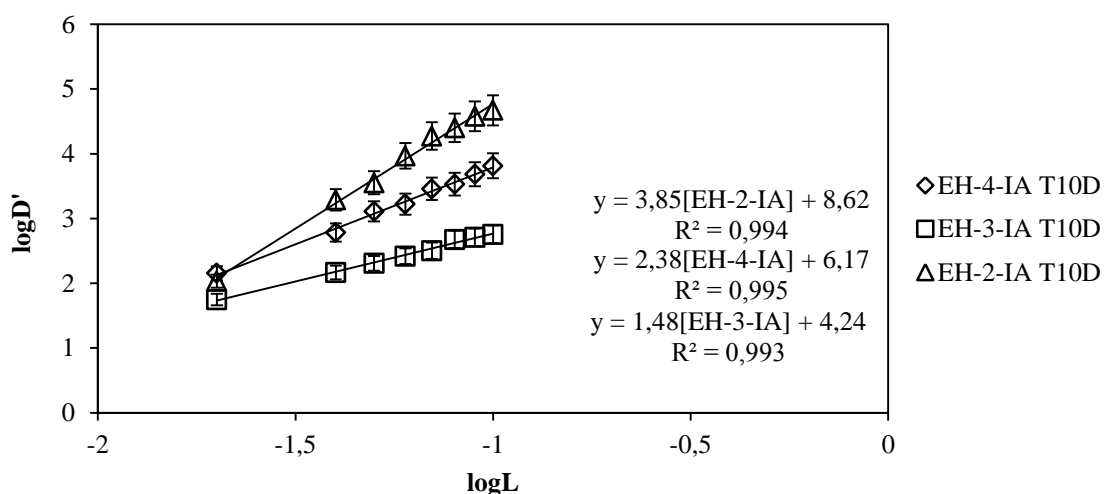
$$K_{ex} = \frac{D \alpha_{Cu}}{\beta_i [\text{Cl}^-]^n [L]^m} \quad (43)$$

Wyznaczenie D z powyższego równania a następnie zlogarytmowanie otrzymanego równania, pozwala zapisać zależność w postaci:

$$\log D = \log K_{ex} + m \log [L] + n \log [\text{Cl}^-] - \log \alpha_{Cu} \quad (44)$$

Równanie to jest podstawą do dalszych rozważań na temat stechiometrii tworzących się podczas ekstrakcji kompleksów. Dane uzyskane podczas badań ekstrakcyjnych pozwoliły na obliczenie współczynników D oraz ich zależności od stężenia metalu, jonów chlorkowych

oraz stężenia ekstrahenta. Analiza stechiometrii ekstrahowanego kompleksu miedzi(II) została przeprowadzona metodą graficzną, w oparciu o wykresy zależności współczynników podziału ekstrakcji od stężenia jonów metalu, ekstrahenta oraz jonów chlorkowych. W badaniach dotyczących ekstrakcji jonów miedzi(II) skupiono się na wyznaczeniu stechiometrii kompleksów następujących związków: O-2-IA, O-3-IA, O-4-IA, EH-2-IA, EH-3-IA oraz EH-4-IA. Rysunek 48 przedstawia zależność logarytmiczną współczynnika podziału D' od stężenia ekstrahenta dla trzech związków z łańcuchem etyloheksylowym.

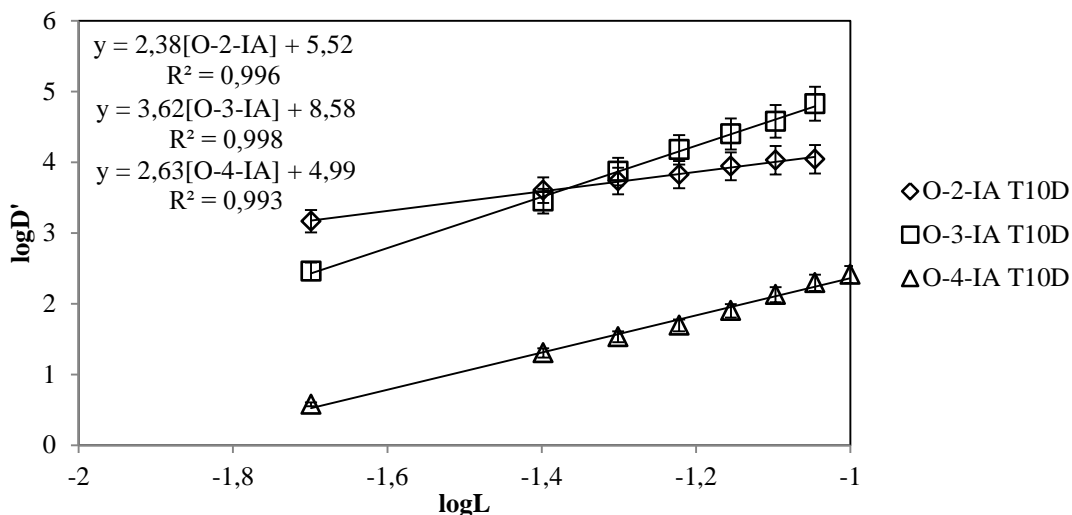


Rys. 48. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D' od stężenia ekstrahenta dla związków EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; $[\text{Cu(II)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cl}^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$

W przypadku związku EH-2-IA wartość współczynnika kierunkowego prostej wynosi 3,85 ($R^2 = 0,994$), co świadczy o zaangażowaniu aż 4 cząsteczek ekstrahenta w tworzenie kompleksu z jonem miedzi(II). W przypadku związku EH-3-IA wartość ta wynosi 1,48 ($R^2 = 0,993$), świadcząc o udziale jednej cząsteczki ekstrahenta w sferze koordynacyjnej jonów Cu(II). Wartość współczynnika nachylenia prostej dla związku EH-4-IA wynosi 2,38 ($R^2 = 0,995$), stwierdzono więc udział 2 cząsteczek tego związku w koordynacji jonów Cu(II).

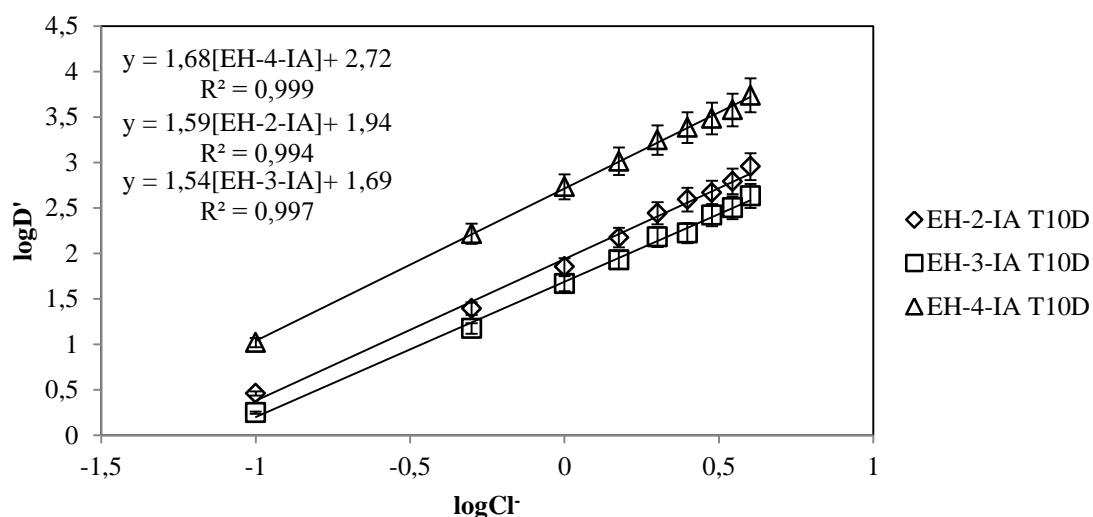
Następnym krokiem było wyznaczenie logarytmicznej zależności współczynnika podziału D' od stężenia ekstrahenta dla związków z łańcuchem oktylowym: O-2-IA, O-3-IA oraz O-4-IA (Rys. 49). Współczynnik kierunkowy prostej wyznaczonej dla zależności opisującej związek O-2-IA wynosi 2,38 ($R^2 = 0,996$). W kompleksowaniu jonu miedzi(II) biorą zatem udział dwie cząsteczki ekstrahenta. Dla związku O-3-IA współczynnik o wartości równej 3,62 ($R^2 = 0,998$) świadczy o koordynacji jonu miedzi(II) przez cztery cząsteczki ekstrahenta.

Wartość współczynnika regresji liniowej wyznaczona dla związku O-4-IA wynosi 2,63 ($R^2 = 0,993$), sugerując udział 2 cząsteczek liganda w sferze koordynacyjnej jonów Cu(II).



Rys. 49. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D' od stężenia ekstrahenta dla związków O-2-IA, O-3-IA, O-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; $[Cu(II)] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[Cl^-] = 3,5 \text{ mol/dm}^3$

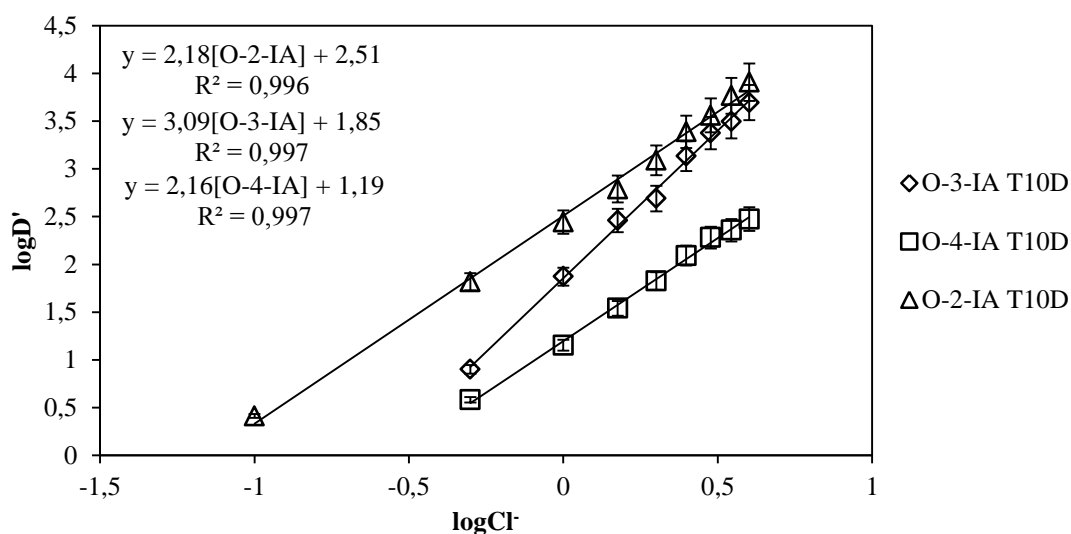
Dalsze badania dotyczyły analizy zależności logarytmicznej współczynnika podziału D' od stężenia jonów chlorkowych (Rys. 50).



Rys. 50. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D' od stężenia jonów chlorkowych dla związków EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; $[Cu(II)] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[L] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

W przedstawionych na rysunku 50 przypadkach wartość współczynnika prostej regresji liniowej wskazuje na udział dwóch jonów chlorkowych w sferze koordynacyjnej tworzących się kompleksów. Wartości wyznaczonego współczynnika wynoszą odpowiednio: 1,59 dla EH-2-IA ($R^2 = 0,994$), 1,54 dla EH-3-IA ($R^2 = 0,997$) i 1,68 dla EH-4-IA ($R^2 = 0,999$).

W przypadku związków z łańcuchem oktylowym, analiza graficzna wskazuje, że w tworzeniu sfery koordynacyjnej jonu miedzi(II) biorą udział odpowiednio dwa lub trzy jony chlorkowe (Rys. 51). Wynika to z wartości współczynników prostej regresji liniowej, które dla badanych związków wynoszą: 2,18 (O-2-IA, $R^2 = 0,996$), 3,09 (O-3-IA, $R^2 = 0,997$) oraz 2,16 (O-4-IA, $R^2 = 0,997$). W przypadku związków O-2-IA oraz O-4-IA wartość współczynnika kierunkowego prostej zbliżona jest do liczby 2 i wynosi odpowiednio 2,18 ($R^2 = 0,997$) oraz 2,01 ($R^2 = 0,996$). Świadczy to o udziale 2 jonów chlorkowych w sferze koordynacyjnej tworzącego się podczas ekstrakcji kompleksu jonów miedzi(II). Dla związku O-3-IA wyznaczona wartość współczynnika kierunkowego prostej zbliżona jest do liczby 3 i wynosi 3,09 ($R^2 = 0,997$), co świadczy o koordynacji przez 3 aniony chlorkowe.



Rys. 51. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D od stężenia jonów chlorkowych dla związków O-2-IA, O-3-IA, O-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; $[Cu(II)] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[L] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

Analiza elementarna

Analiza elementarna została przeprowadzona dla dwóch wybranych związków cechujących się zdolnością do ekstrakcji jonów Cu(II): O-2-IA oraz EH-4-IA. W tabeli 23 przedstawione zostały składy procentowe zawartości pierwiastków w otrzymanych związkach kompleksowych wraz z obliczonym na ich podstawie wzorem stechiometrycznym kompleksu.

Tabela 23. Wyniki analizy elementarnej

Ekstrahent	Skład procentowy kompleksu	Wzór stechiometryczny kompleksu
EH-4-IA	C 51,10%; N 12,54%; H 7,01%; O 6,11%; Cl 12,20%; Cu 11,04%	$\text{CuCl}_2(\text{EH-4-IA})_2$
O-2-IA	C 52,26%; N 13,14%; H 7,07%; O 5,59%; Cl 11,2%; Cu 10,74%	$\text{CuCl}_2(\text{O-2-IA})_2$

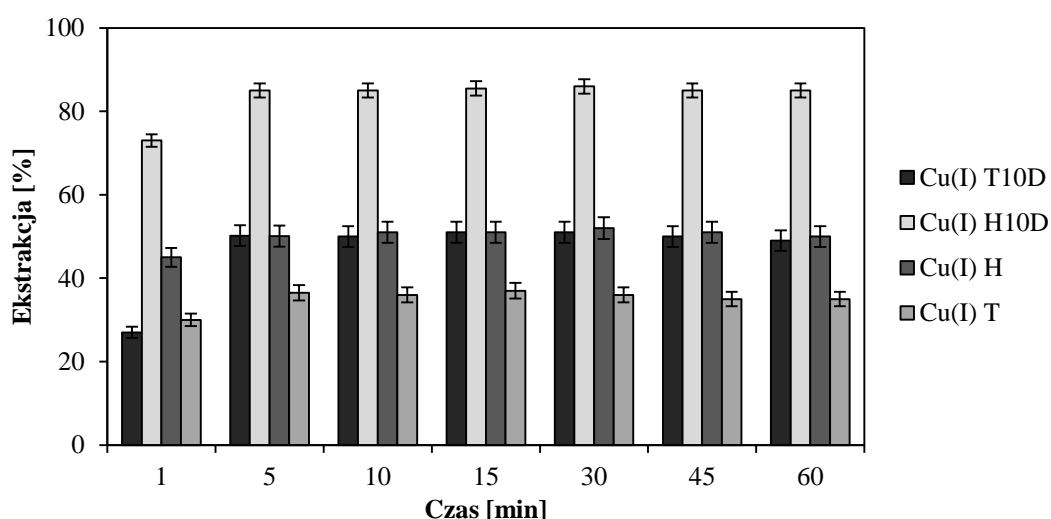
Uzyskane na drodze analizy elementarnej wyniki są zgodne z tymi, jakie otrzymano stosując analizę graficzną, które uzyskano przy zastosowaniu analizy graficznej. Analiza wskazuje, że badane związki tworzą z miedzią(II) kompleksy jednordzeniowe, w które zaangażowane są dwie cząsteczki ekstrahenta. Oprócz tego w skład sfery koordynacyjnej wchodzi dwa jony chlorkowe, a kation miedzi(II) ekstrahowany jest w postaci obojętnego chlorokompleksu CuCl_2 . W koordynacji jonu centralnego nie biorą natomiast udziału jony wodorowe.

2.3. Ekstrakcja jonów miedzi(I) oraz miedzi(II)

Rzeczywiste roztwory potrawienne oprócz jonów miedzi(II) zawierają również jony miedzi(I) oraz towarzyszący im HCl i NaCl [179, 180]. Do zbadania właściwości ekstrakcyjnych względem jonów Cu(I) wybrano *N*-oktyloksypirydino-2-karboksymidoamid (O-2-IA). Wybór ten był podyktowany wcześniejszymi wynikami badań, wskazującymi na wysoki potencjał ekstrakcyjny O-2-IA względem jonów miedzi(II). Ekstrakcję prowadzono z roztworów wodnych o stałym lub zmiennym stężeniu jonów chlorkowych oraz przy stężeniu HCl w zakresie 0,01 – 6 mol/dm³. Badany był również wpływ rozpuszczalnika oraz obecności modyfikatora na wydajność ekstrakcji z użyciem tego związku.

2.3.1. Badanie czasu wytrząsania potrzebnego do ustalenia się stanu równowagi ekstrakcji

Badanie czasu potrzebnego na ustalenie się równowagi ekstrakcji jonów Cu(I) związkiem O-2-IA przeprowadzono dla czasu kontaktu faz wynoszącego od 1 do 60 minut (Rys. 52). W oparciu o wcześniejsze badania wybrano roztwór wodny zawierający 0,01 mol/dm³ Cu(I) oraz 3 mol/dm³ HCl. Badany związek O-2-IA rozpuszczono w toluenie, heptanie, a także toluenie lub heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu.

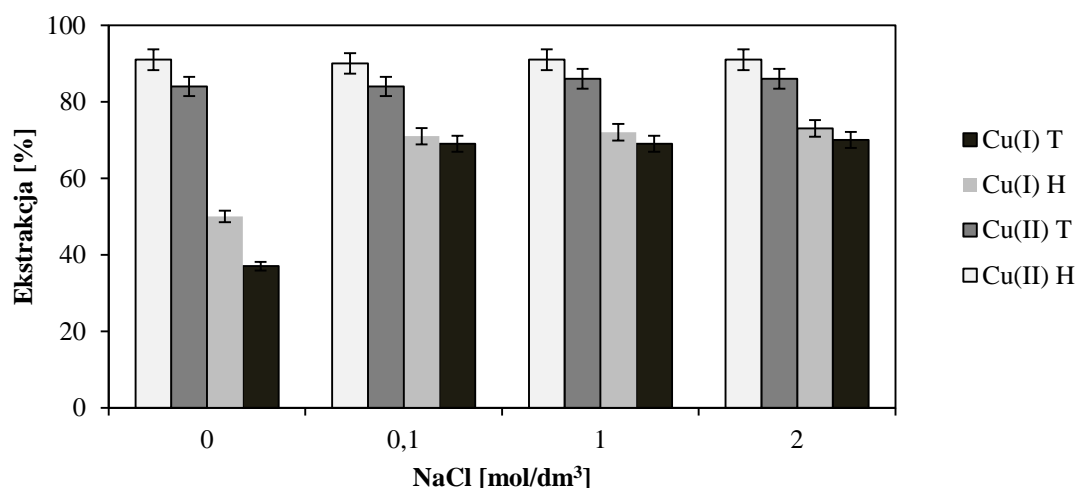


Rys. 52. Zależność procentu ekstrakcji jonów Cu(I) oraz Cu(II) od czasu dla związku O-2-IA; H10D = heptan + 10% dekanol T10D = toluen + 10% dekanol; [Cu(I)] = 0,01 mol/dm³; T = toluen; H = heptan; [L] = 0,1 mol/dm³; [HCl] = 3 mol/dm³

Analiza uzyskanych danych wskazuje, że niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika, stan równowagi ekstrakcji Cu(I) ustala się już po 5 minutach. Najlepsze efekty uzyskano stosując roztwór heptanu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu, pozwalający na osiągnięcie 73% ekstrakcji po 1 minucie kontaktu faz i 85% po 5 minutach. W przypadku heptanowego oraz toluenowego roztworu O-2-IA zawierającego także modyfikator maksymalna wartość ekstrakcji w stanie równowagi wynosiła 50%. Najniższą ekstrakcją (35%) charakteryzował się O-2-IA rozpuszczony w heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu.

2.3.2. Wpływ stężenia NaCl przy stałym stężeniu jonów chlorkowych

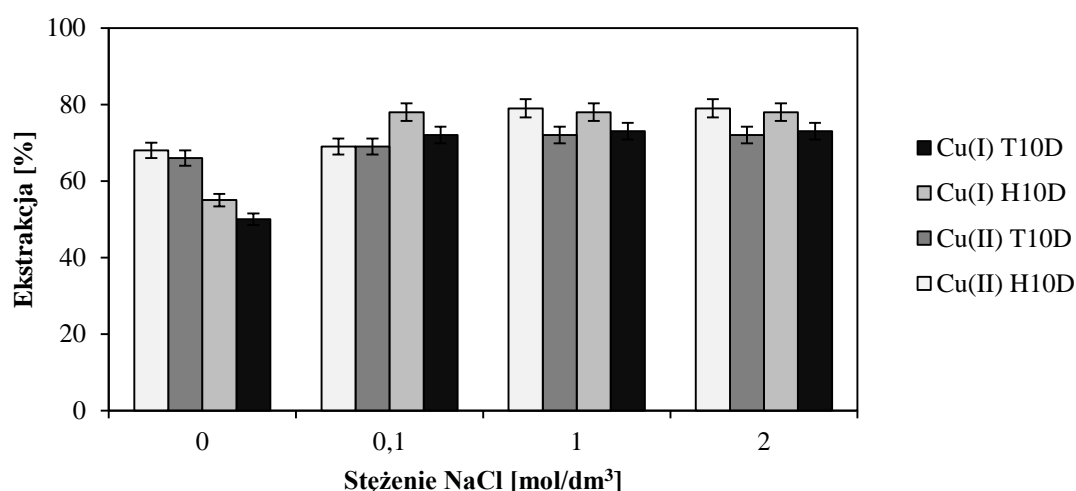
Ocena wpływu stężenia NaCl na wydajność ekstrakcji jonów Cu(I) przeprowadzona została dla związku O-2-IA rozpuszczonego w toluenie, heptanie a także toluenie lub heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Fazy wodne zawierały stałe stężenie jonów miedzi(I) lub miedzi(II) ($0,01 \text{ mol/dm}^3$). Stężenie NaCl wynosiło od 0 do 2 mol/dm^3 , natomiast stężenie jonów chlorkowych było stałe i wynosiło 3 mol/dm^3 . Stężenie jonów chlorkowych regulowane było poprzez dodatek HCl ($1 - 3 \text{ mol/dm}^3$). Wyniki uzyskane dla ekstrakcji jonów Cu(I) oraz Cu(II) w zależności od stężenia HCl oraz użytego rozpuszczalnika przedstawiono na rysunku 53.



Rys. 53. Zależność procentu ekstrakcji jonów Cu(I) oraz Cu(II) od stężenia NaCl oraz rodzaju użytego rozpuszczalnika dla związku O-2-IA; T = toluen; H = heptan; $[\text{Cu(I)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cu(II)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{L}] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{NaCl}] = 0-2 \text{ mol/dm}^3$

W przypadku ekstrakcji Cu(I) stwierdzono, że wzrost stężenia NaCl z 0 do $0,1 \text{ mol/dm}^3$ przyczynia się do wzrostu wydajności ekstrakcji, niezależnie od zastosowanego

rozpuszczalnika. Dla roztworu heptanowego ekstrakcja zwiększyła się z 50 do 71%, natomiast dla roztworu toluenowego z 37 do 69%. Ekstrakcja jonów Cu(I) utrzymywała się na tym poziomie, pomimo zwiększania stężenia NaCl do 2 mol/dm³. Z kolei dla jonów Cu(II) ekstrakcja wynosiła 84 i 91%, odpowiednio dla roztworu toluenowego i heptanowego, w całym badanym zakresie stężeń NaCl. W kolejnym kroku zbadana została zależność ekstrakcji od stężenia NaCl dla związku O-2-IA rozpuszczonego w toluenie lub heptanie z dodatkiem modyfikatora (Rys. 54).



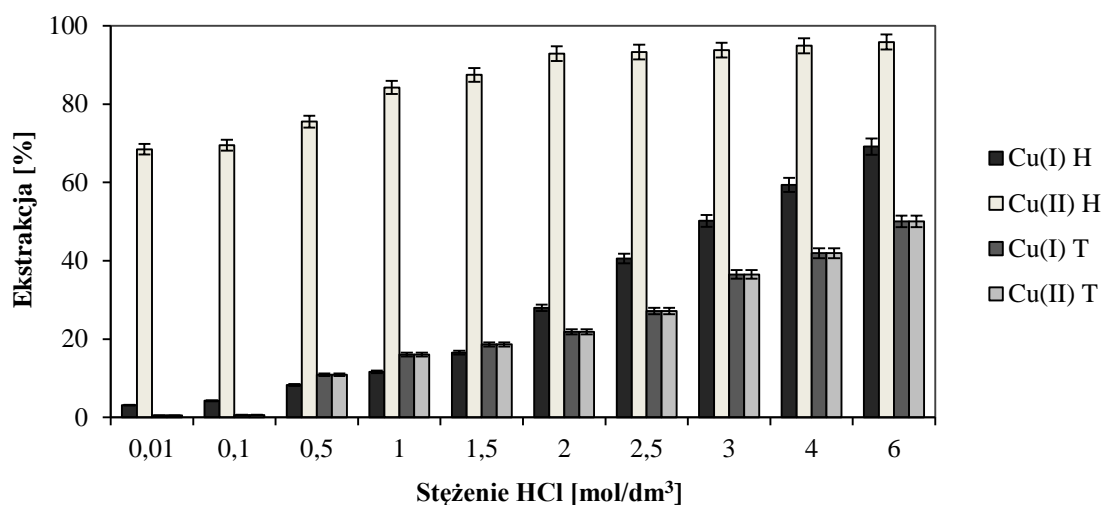
Rys. 54. Zależność procentu ekstrakcji jonów Cu(I) oraz Cu(II) od stężenia NaCl oraz rodzaju użytego rozpuszczalnika dla związku O-2-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; H10D = heptan + 10% dekanol; [Cu(I)] = 0,01 mol/dm³; [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³; [L] = 0,1 mol/dm³; [Cl⁻] = 3 mol/dm³; [NaCl] = 0 – 2 mol/dm³

W przypadku jonów Cu(I) już dodatek 0,1 mol/dm³ NaCl przyczynił się do wzrostu ekstrakcji. Dla roztworu heptanowego był to wzrost z 55 do 78%, natomiast dla roztworu toluenowego z 50 do 72%. Taka wartość ekstrakcji utrzymywała się pomimo zwiększenia stężenia NaCl do 2 mol/dm³. Przeprowadzone badanie wskazuje zatem na pozytywny wpływ niewielkiego dodatku NaCl na procent ekstrakcji jonów Cu(I). Dla jonów Cu(II) różnicę w ekstrakcji stwierdzono dopiero, gdy dodatek NaCl wynosił 1 mol/dm³. Taka zmiana przyczyniła się do zwiększenia ekstrakcji z 68 do 79% w przypadku roztworu zawierającego heptan oraz z 69 do 72% dla roztworu zawierającego toluen.

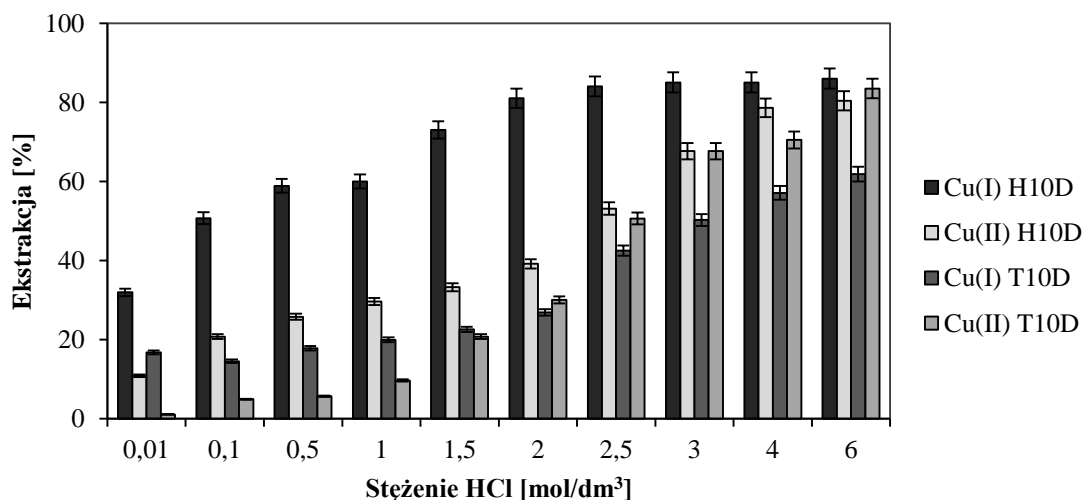
Stwierdzono, że poprawa ekstrakcji Cu(II) poprzez dodatek NaCl do roztworu wodnego jest niewielka w przypadku roztworów organicznych wzbogaconych o dodatek modyfikatora. Z kolei dla roztworów organicznych nie zawierających modyfikatora nie stwierdzono wpływu dodatku NaCl na ekstrakcję jonów Cu(II).

2.3.3. Wpływ stężenia HCl przy zmiennym stężeniu jonów chlorkowych

Badanie wpływu stężenia HCl na ekstrakcję Cu(I) oraz Cu(II) przeprowadzone zostało dla wybranego związku, jakim był O-2-IA. W tym celu przygotowano serię roztworów wodnych, w których stężenie HCl wynosiło 0,01 – 6 mol/dm³. By dodatkowo określić wpływ rozpuszczalnika na wyniki badań fazy organicznej przygotowano z zastosowaniem toluenu, heptanu (Rys. 55) jak również toluenu lub heptanu z 10% (v/v) dodatkiem modyfikatora (Rys. 56).



Rys. 55. Zależność ekstrakcji jonów Cu(I) oraz Cu(II) od stężenia HCl oraz rodzaju użytego rozpuszczalnika dla związku O-2-IA; T = toluen; H = heptan; [Cu(I)] = 0,01 mol/dm³; [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³; [L] = 0,1 mol/dm³; [HCl] = 0,01 – 6 mol/dm³



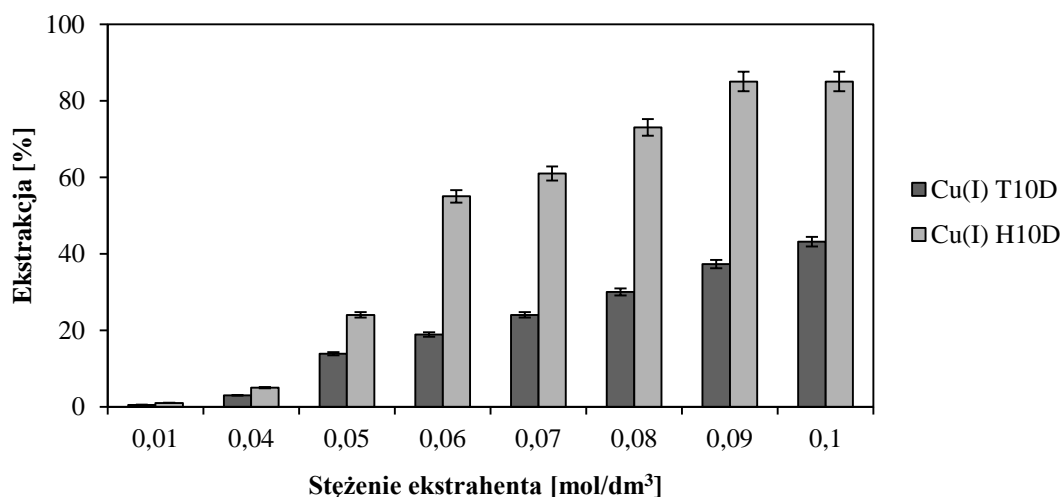
Rys. 56. Zależność ekstrakcji jonów Cu(I) oraz Cu(II) od stężenia HCl oraz rodzaju użytego rozpuszczalnika dla związku O-2-IA; T10D = Toluen + 10% dekanol; H10D = heptan + 10% dekanol; [Cu(I)] = 0,01 mol/dm³; [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³; [L] = 0,1 mol/dm³; [HCl] = 3 mol/dm³

Z wyników otrzymanych dla roztworów organicznych bez dodatku modyfikatora stwierdzono, że zwiększenie stężenia HCl wpływa pozytywnie na ekstrakcję jonów Cu(I) oraz Cu(II). Ponadto zastosowanie heptanu jako rozpuszczalnika organicznego było czynnikiem sprzyjającym efektywnej ekstrakcji. Dla jonów Cu(II) ekstrakcja O-2-IA rozpuszczonym w heptanie zwiększa się z 69 do 96% gdy stężenie HCl rośnie od 0,01 do 6 mol/dm³. W tym samym zakresie stężenia HCl ekstrakcja Cu(I) uległa zwiększeniu z 3 do 69%. Wzrost stężenia HCl sprzyjał ekstrakcji Cu(I) i Cu(II), również w przypadku, gdy fazy organiczne przygotowane zostały z użyciem toluenu, jednakże ekstrakcja nie przekraczała ona 50%.

Badania przeprowadzone z zastosowaniem modyfikatora potwierdziły pozytywny wpływ HCl na ekstrakcję jonów Cu(I) i Cu(II) oraz większą efektywność w tym zakresie uzyskaną dzięki użyciu heptanu. Wynik uzyskany dla jonów Cu(I) podczas ekstrakcji z zastosowaniem roztworu heptanowego zawierającego modyfikator jest nieznacznie niższy, niż dla badań przeprowadzonych bez użycia modyfikatora. Gdy stężenie HCl zwiększano z 0,01 do 6 mol/dm³, ekstrakcja Cu(I) wzrosła z 32 do 86%. Podobnie nieco niższy wynik uzyskano stosując roztwór toluenowy, dla którego ekstrakcja jonów Cu(I) wynosiła 17 – 62%. Odmienny rezultat zastosowania modyfikatora charakteryzował z kolei ekstrakcję jonów Cu(II). Gdy [HCl] = 6 mol/dm³, zastosowanie roztworu heptanowego pozwoliło na ekstrakcję 80% jonów Cu(II), natomiast roztworu toluenowego 84%. Jest to wynik o 30% wyższy, niż uzyskany dla O-2-IA rozpuszczonego w toluenie lub heptanie bez dodatku modyfikatora. Można stwierdzić zatem, że zarówno HCl, jak i dodatek modyfikatora sprzyjają ekstrakcji jonów Cu(I) i Cu(II) związkami O-2-IA.

2.3.4. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji

Następnym krokiem, jaki podjęto w przeprowadzanych badaniach ekstrakcji jonów Cu(I) było określenie wpływu stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach, także w tym przypadku wybrano ekstrahent O-2-IA. Fazy wodne, które zastosowano zawierały 0,01 mol/dm³ jonów Cu(I) oraz 3 mol/dm³ HCl. Fazy organiczne zawierały natomiast 0,01 – 0,1 mol/dm³ ekstrahenta rozpuszczonego w toluenie lub heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Uzyskane wyniki badań przedstawione zostały na rysunku 57.



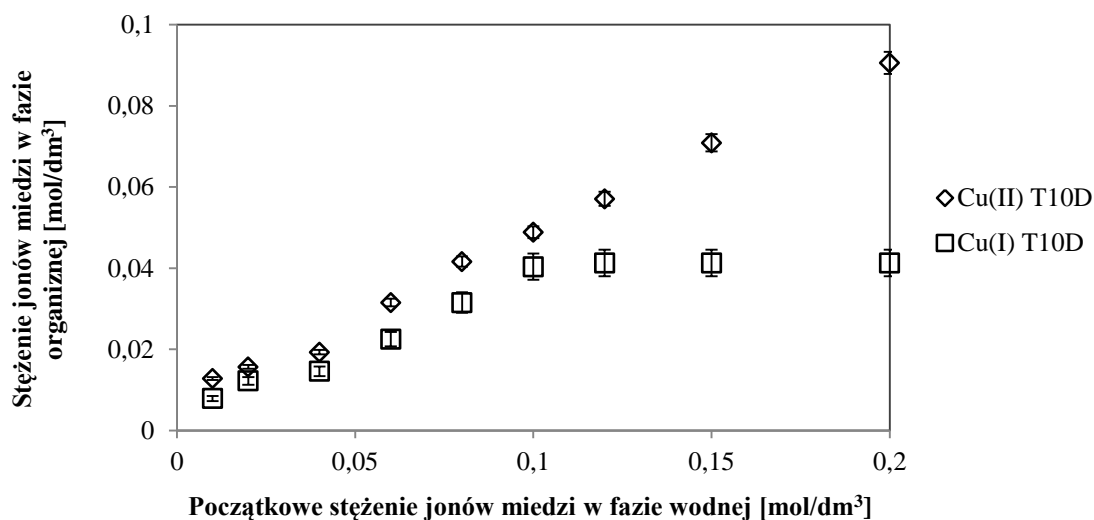
Rys. 57. Zależność procentu ekstrakcji jonów Cu(I) oraz Cu(II) od stężenia ekstrahenta dla związku O-2-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; H10D = heptan + 10% dekanol; [Cu(I)] = 0,01 mol/dm³; [Cu(II)] = 0,01 mol/dm³; [L] = 0,01 - 0,1 mol/dm³; [HCl] = 3 mol/dm³

Uzyskane wyniki wskazują na znaczną zależność ekstrakcji Cu(I) od stężenia ekstrahenta. Najlepszy wynik ekstrakcji (85%) uzyskano dla heptanowego roztworu ekstrahenta O-2-IA o stężeniu 0,09 – 0,1 mol/dm³. Zmniejszenie stężenia O-2-IA w fazie organicznej przyczyniło się do stopniowego spadku wydajności ekstrakcji. Gdy stężenie O-2-IA wyniosło 0,05 mol/dm³, ekstrakcja Cu(I) osiągała zaledwie 24%.

Znacznie niższe wyniki uzyskano stosując toluenowy roztwór ekstrahenta, w którego to przypadku ekstrakcja nie przekraczała 45%, nawet gdy stężenie O-2-IA wyniosło 0,1 mol/dm³.

2.3.5. Wpływ stężenia jonów miedzi(I) oraz miedzi(II)

Wpływ stężenia jonów metalu na procent ekstrakcji badano przy użyciu roztworów organicznych zawierających 0,1 mol/dm³ ekstrahenta rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Wybór rozpuszczalnika podyktowany był czasem rozdzielania się faz po ekstrakcji, który w przypadku toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu był natychmiastowy. Fazy wodne zawierały od 0,01 do 0,2 mol/dm³ jonów Cu(I) oraz 3 mol/dm³ HCl. Rysunek 58 przedstawia wpływ stężenia jonów Cu(I) w fazie wodnej na stężenie jonów miedzi w fazie organicznej po ekstrakcji, zestawiony w celach porównawczych z wynikami uzyskanymi dla Cu(II).



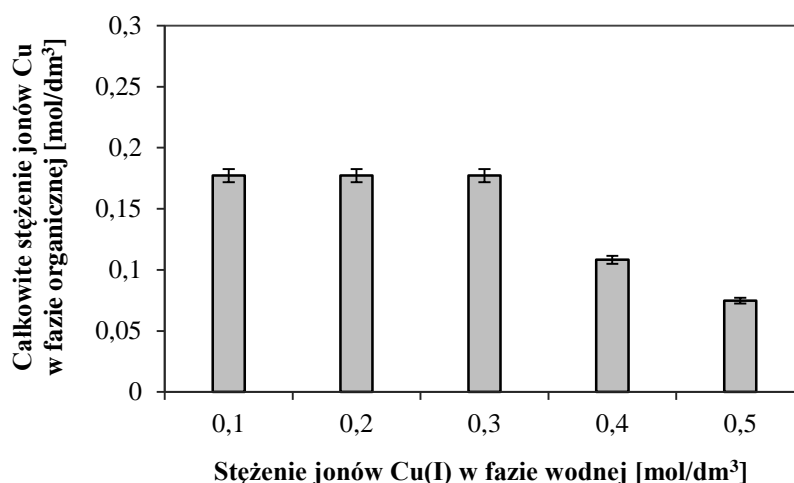
Rys. 58. Wpływ stężenia jonów Cu(I) i Cu(II) w fazie wodnej na ich stężenie w fazie organicznej wyznaczony dla związku O-2-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; [Cu(II)] = 0,01 - 0,2 mol/dm³; [Cu(I)] = 0,01 - 0,2 mol/dm³; [L] = 0,01 mol/dm³; [HCl] = 3 mol/dm³

Wyniki przedstawione na powyższym wykresie wskazują na wzrost ekstrakcji wraz ze wzrostem stężenia jonów metalu w fazie wodnej. Zależność ta jest liniowa do momentu osiągnięcia maksymalnego stężenia jonów miedzi(I) w fazie organicznej. Punkt ten został osiągnięty, gdy stężenie Cu(I) w fazie wodnej wynosiło 0,1 mol/dm³. Na podstawie tych wyników ustalono, że pojemność względem jonów Cu(I) wynosi 0,4 mola na 1 mol ekstrahenta. Analizowana zależność miała charakter liniowy również w przypadku jonów Cu(II). W badanym zakresie stężenia jonów Cu(II) w fazie wodnej nie ustalono maksymalnego stężenia Cu(II) jakie może zostać przeniesione do fazy organicznej. Stwierdzono, że badany ekstrahent jest w stanie przenieść do fazy organicznej więcej niż 0,9 mola jonów Cu(II) na 1 mol ekstrahenta.

2.3.6. Wpływ stężenia jonów Cu(I) na ekstrakcję jonów Cu(I) i Cu(II)

Badanie wpływu stężenia jonów Cu(I) na ekstrakcję jonów Cu(I) i Cu(II) przeprowadzono przygotowując serię roztworów o składzie mającym imitować rzeczywiste roztwory potrawienne. Suma stężenia jonów Cu(I) i Cu(II) w roztworach była stała i wynosiła 2,5 mol/dm³, różne było natomiast stężenie jonów Cu(I) (od 0,1 do 0,5 mol/dm³). Stężenie HCl było stałe i wynosiło 3 mol/dm³. Fazę organiczną stanowił 0,1 molowy roztwór O-2-IA rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Przeprowadzone badanie

pozwoili na wyznaczenie zaleŹnoŹci pomiędy stęzeniem jonów miedzi(I) w fazie wodnej a całkowitym stęzeniem jonów miedzi przeniesionych do fazy organicznej (Rys. 59).



Rys. 59. Wpływ stęzenia jonów miedzi(I) w fazie wodnej na całkowite stęzenie jonów miedzi w fazie organicznej dla związku O-2-IA; [Cu(II)] = 2,0 - 2,4 mol/dm³; [Cu(I)] = 0,1 - 0,5 mol/dm³; [L] = 0,01 mol/dm³; [HCl] = 3 mol/dm³

Uzyskane wyniki wskazują, że w zakresie stężeń 0,1 – 0,3 mol/dm³ Cu(I) związek O-2-IA jest w stanie przenieŹć 0,18 mol/dm³ jonów miedzi (suma jonów Cu(I) i Cu(II)). Zwiększenie stęzenia jonów Cu(I) powoduje spadek stęzenia sumy jonów miedzi(I) i miedzi(II) w fazie organicznej o ponad połowę. Obserwowana zaleŹnoŹć jest wynikiem znacznie niŹszej pojemnoŹci ekstrakcyjnej, jaką cechuje się związek O-2-IA w stosunku do jonów Cu(I). Badanie wskazuje, że w zakresie stęzenia jonów Cu(I) w fazie wodnej 0,1 – 0,3 mol/dm³ ekstrahent O-2-IA jest w stanie przenieŹć do 0,2 mol/dm³ sumy jonów miedzi(I) i miedzi(II).

Reekstrakcja z naładowanych faz organicznych

Fazy organiczne zawierające maksymalne stęzenie jonów miedzi (0,18 mol/dm³) poddano także reekstrakcji. Jako fazy odbierające zastosowano wodę demineralizowaną oraz wodne roztwory HCl i H₂SO₄ o stęzeniu 0,1% i 5%. W przypadku H₂SO₄ zastosowano również roztwór o stęzeniu 10%. Stosunek fazy wodnej do organicznej wynosił 3, a czas kontaktu obu faz wynosił 10 minut. Otrzymane wyniki wykazały, że zastosowanie jako fazy odbierającej 10% roztworu H₂SO₄ pozwoliło na odzysk 87% sumy jonów miedzi(I) i miedzi(II)

w jednostopniowej reekstrakcji. Fazy po wytrząsaniu pozostały klarowne, a ich rozdział nastąpił natychmiastowo. Zastosowanie pozostałych faz odbierających nie pozwoliło na odzysk większy niż 30%, ponadto zaobserwowano występowanie osadu.

2.3.7. Stechiometria kompleksów miedzi

Mechanizm kompleksowania jonów Cu(II) został opisany w rozdziale 2.2.8. Poniżej znajduje się uzupełnienie dotyczące jedynie kompleksowania jonów Cu(I).

Dla tworzącego się kompleksu organicznego jonów Cu(I) w roztworze zawierającym jony chlorkowe można zapisać stałą równowagi chlorokompleksu za pomocą równania:

$$K_{ex} = \frac{[CuCl_nL]_m^{1-n}}{[Cu^+][Cl^-]^n[L]^m} \quad (45)$$

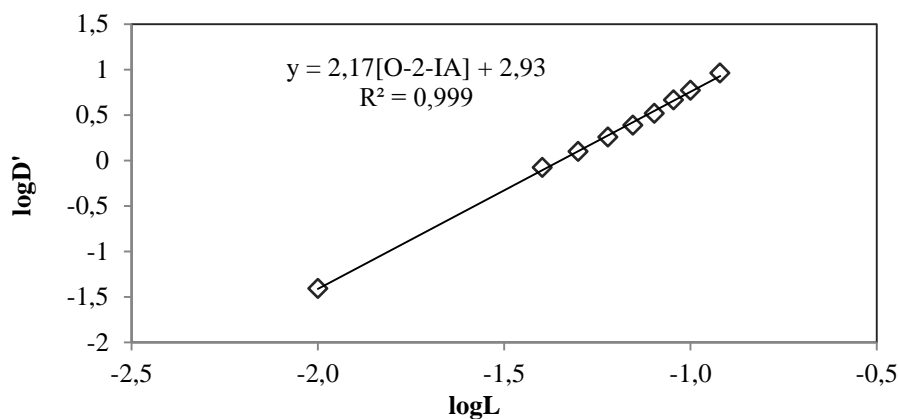
Po uwzględnieniu wzoru na stałą trwałości kompleksu β_i , otrzymuje się zależność:

$$K_{ex} = \frac{[CuCl_nL]_m^{1-n} [1 + \sum_{i=1}^3 \beta_{i,Cl^-} [Cl^-]^i]}{[Cu(I)]_T [Cl^-]^n [L]^m} = \frac{D\alpha_{Cu}}{\beta_i [Cl^-]^n [L]^m} \quad (46)$$

Przeprowadzając obustronne logarytmowanie uzyskanej zależności, otrzymujemy:

$$\log D' = \log K_{ex} + n \log [Cl^-] + m \log [L] - \log \alpha_{Cu} \quad (47)$$

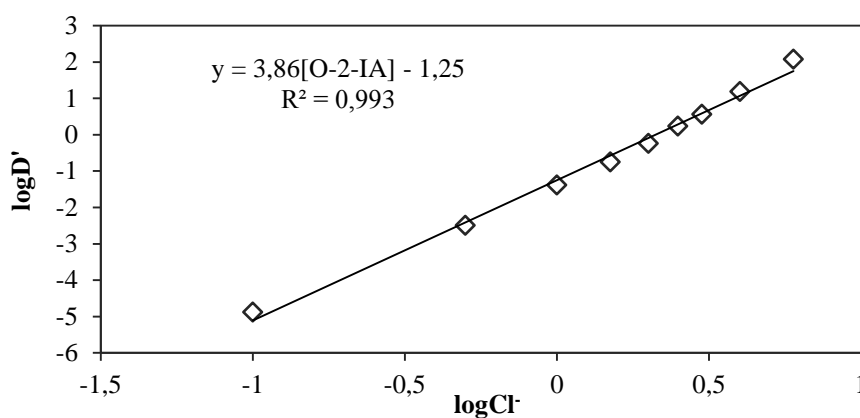
Przy czym stałe trwałości tworzących się chlorokompleksów wynoszą: $\beta_{1,Cl} = 2,71$, $\beta_{2,Cl} = 5,68$ oraz $\beta_{3,Cl} = 5,12$ [180]. Równanie 47 jest podstawą analizy graficznej, mającej na celu wyznaczenie liczby jonów chlorkowych oraz cząsteczek ekstrahenta biorących udział w kompleksowaniu jonów miedzi(I). Rysunek 60 przedstawia logarytmiczną zależność współczynnika podziału D' od stężenia ekstrahenta.



Rys. 60. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D' od stężenia ekstrahenta dla związku O-2-IA; $[Cu(I)] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[HCl] = 3 \text{ mol/dm}^3$

Współczynnik kierunkowy prostej wyznaczonej dla zależności opisującej związek O-2-IA wynosi 2,17 ($R^2 = 0,999$). Świadczy to o udziale dwóch cząsteczek liganda O-2-IA w składzie kompleksu jonów Cu(I).

W kolejnym kroku wyznaczono logarytmiczną zależność współczynnika podziału D' od stężenia jonów chlorkowych (Rys. 61).



Rys. 61. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D' od stężenia jonów chlorkowych dla związku O-2-IA; $[Cu(I)] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[L] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

Z przedstawionego równania regresji liniowej można odczytać wartość współczynnika kierunkowego prostej, która wynosi 3,86 ($R^2 = 0,993$). Jest to wartość zbliżona do liczby całkowitej 4, co świadczy o tym, że w kompleksowaniu jonu miedzi(I) biorą udział cztery jony chlorkowe. Na podstawie powyższych rozważań zaproponowano wzór stechiometryczny kompleksu z jonami Cu(I) w postaci $CuCl_4H_3(O-2-IA)_2$.

2.4. Ekstrakcja jonów Fe(III) z roztworów chlorkowych

N'-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidy, stanowiące przedmiot badań niniejszej pracy, zostały scharakteryzowane pod względem właściwości ekstrakcyjnych wobec jonów żelaza(III). Dokładną metodykę tych badań opisano w IV części pracy, w rozdziale 3.

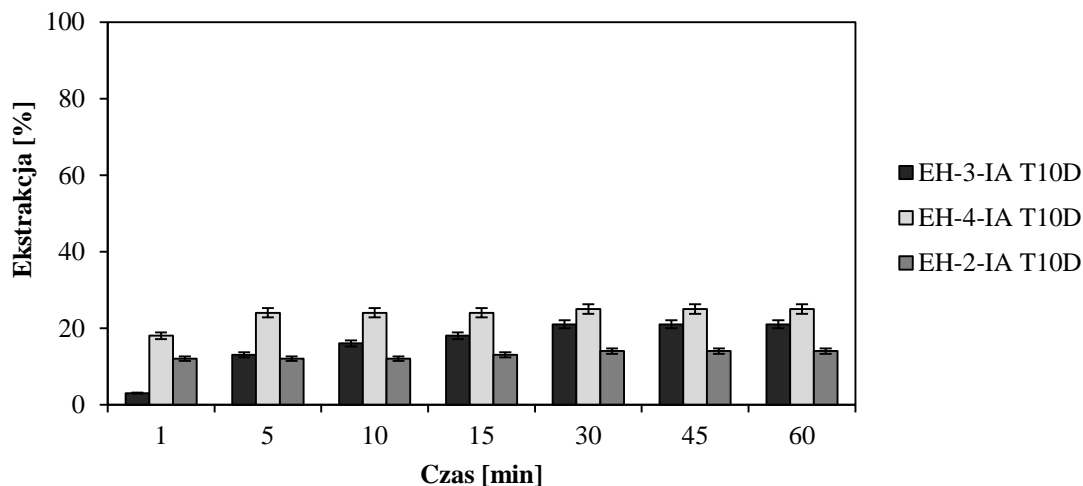
Badania wstępne

W badaniach wstępnych przeprowadzono szereg eksperymentów mających na celu określenie zdolności zsyntezowanych związków do ekstrakcji jonów Fe(III). Fazy organiczne sporządzono przez rozpuszczenie ekstrahentów w mieszaninie toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Przygotowano również fazy wodne, zawierające 0,1, 1 lub 3,5 mol/dm³ jonów chlorkowych, 0,5 mol/dm³ HNO₃ oraz 0,01 mol/dm³ jonów Fe(III). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że jedynie w przypadku związków z łańcuchem etyloheksylowym ekstrakcja przekracza 10% i nie tworzy się trwała emulsja. Taki wynik badań wstępnych przyczynił się do wyboru związków EH-2-IA, EH-3-IA oraz EH-4-IA do dalszych badań nad ekstrakcją jonów Fe(III) [66].

2.4.1. Określenie czasu wytrząsania potrzebnego do ustalenia się stanu równowagi ekstrakcji

Przeprowadzone zostały badania mające na celu określenie czasu potrzebnego do ustalenia się stanu równowagi ekstrakcji jonów Fe(III). Czas wytrząsania przyjęty w badaniach wynosił od 1 do 60 minut. Fazy organiczne o stężeniu 0,1 mol/dm³ ekstrahenta przygotowano z użyciem mieszaniny toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Roztwór wodny zawierał 0,01 mol/dm³ jonów Fe(III) oraz 3,5 mol/dm³ jonów chlorkowych. Ponadto charakteryzował się stałą aktywnością wody oraz siłą jonową ($a_w = 0,835$, $I = 4,0$ mol/dm³). Rezultaty przeprowadzonych badań przedstawiono na rysunku 62. Zgodnie z uzyskanymi wynikami czasem potrzebnym na ustalenie równowagi ekstrakcji Fe(III) w przypadku ekstrahenta EH-2-IA była 1 minuta, po upływie której ekstrakcja osiągnęła 12%. Mimo wydłużenia czasu kontaktu faz do 60 minut, wartość ekstrakcji oscylowała w granicach 12-14%. W przypadku związku EH-3-IA wyniki wskazują na ustalenie równowagi ekstrakcji (21%) po upływie 30 minut. Użycie związku EH-4-IA przyczyniło się

do ustalenia stanu równowagi już po 5 minutach wytrząsania, a dalsze wydłużanie czasu ekstrakcji nie przyczyniło się do poprawy jej wydajności, która w całym zakresie badanego czasu wynosiła 24 – 25%.



Rys. 62. Zależność ekstrakcji od czasu wytrząsania dla związków EH-2-IA, EH-3-IA i EH-4-IA; T10D = toluen + 10% dekanol; [L] = 0,1 mol/dm³; [Fe(III)] = 0,01 mol/dm³; [Cl⁻] = 3,5 mol/dm³; [HNO₃] = 0,5 mol/dm³; a_w = 0,835; I = 4,0 mol/dm³

2.4.2. Wpływ jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów żelaza(III) przy stałym stężeniu kwasu mineralnego

Posiłkując się badaniami wstępnymi, do dalszych badań nad ekstrakcją z roztworów chlorkowych zawierających stałe stężenie kwasu wybrano: EH-2-IA, EH-3-IA i EH-4-IA. Roztwory wodne charakteryzowały się stałym stężeniem jonów żelaza(III), wynoszącym 0,01 mol/dm³ oraz stałym stężeniem HNO₃, wynoszącym 0,5 mol/dm³. Stężenie jonów chlorkowych było różne w zależności od roztworu i zawierało się w przedziale 0 – 4 mol/dm³. Aktywność wody oraz siła jonowa roztworów były stałe (a_w = 0,835, I = 4 mol/dm³), a ich wartość regulowano dodatkiem odpowiednich soli (NaCl, LiNO₃ i NaNO₃). Zbadany został również roztwór o składzie: [Fe(III)] = 0,01 mol/dm³, [HNO₃] = 0,5 mol/dm³, NaCl = 4 mol/dm³ (a_w = 0,811, I = 4,5 mol/dm³). Roztwory organiczne, zawierające 0,1 mol/dm³ ekstrahenta, przygotowano z użyciem toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Pozwoliło to na wyznaczenie zależności pomiędzy stężeniem jonów chlorkowych a ekstrakcją jonów Fe(III) (Tabela 24).

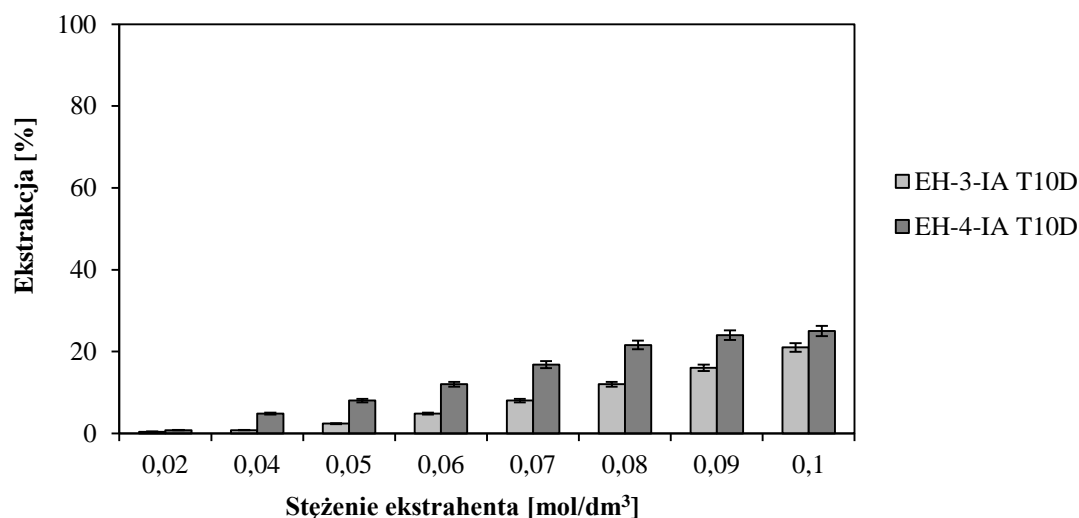
Tabela 24. Wyniki badań wpływu stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję Fe(III), zakres błędu $\leq 0,1$

Związek		EH-2-IA	EH-3-IA	EH-4-IA
Stężenie Cl^- [mol/dm^3]		Ekstrakcja [%]		
	0,00	1	1	9
	0,01	4	1	10
	0,10	5	4	13
	0,50	5	6	16
	1,00	7	8	18
	1,50	7	8	22
	2,00	8	11	22
	2,50	8	11	23
	3,00	10	12	24
	3,50	14	21	24
4,00	14	21	25	

Uzyskane wyniki potwierdzają korelację pomiędzy wzrostem stężenia jonów chlorkowych a wydajnością ekstrakcji. Najwyższy wynik uzyskano dla związku EH-4-IA, dla którego ekstrakcja wzrosła z 9 (0 mol/dm^3 [Cl^-]) do 25% (3 – 4 mol/dm^3 [Cl^-]). W przypadku związku EH-3-IA ekstrakcja wzrosła z 1 do 21%, a dla związku EH-2-IA z 1 do 14%, gdy stężenie jonów chlorkowych wzrastało w zakresie 0,01 – 4 mol/dm^3 .

2.4.3. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji

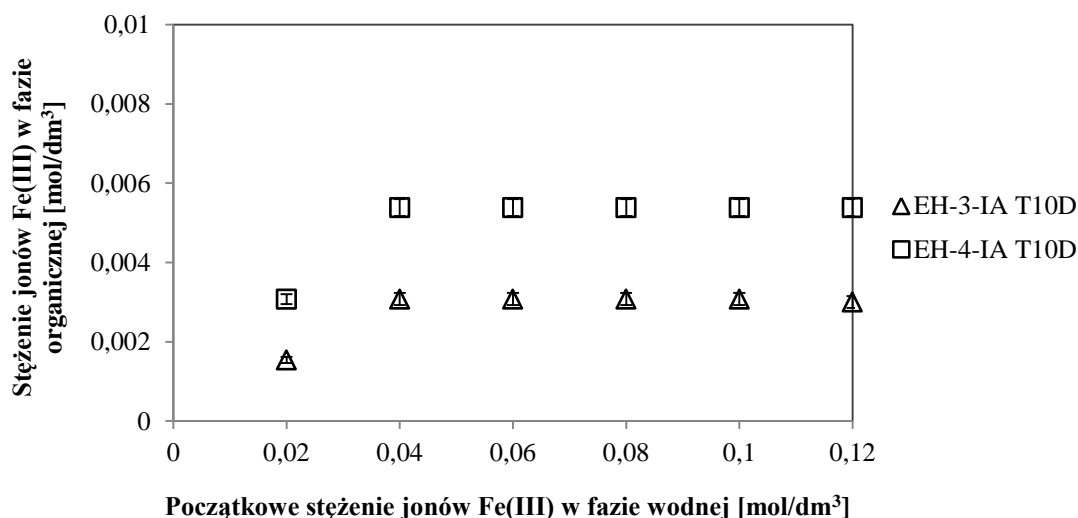
Wpływ stężenia ekstrahenta na ekstrakcję Fe(III) zbadano dla EH-3-IA oraz EH-4-IA. Związek EH-2-IA został pominięty w tym badaniu, gdyż wyniki z jego użyciem nie przekraczały 15%. W badaniach użyto roztworów organicznych o stężeniu od 0,02 do 0,1 mol/dm^3 , z zastosowaniem toluenu jako rozpuszczalnika i z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu jako modyfikatora. Roztwór wodny zawierał 0,01 mol/dm^3 jonów Fe(III) oraz 3,5 mol/dm^3 jonów chlorkowych. Wyniki przeprowadzonych badań zostały przedstawione na rysunku 63. W przypadku EH-3-IA ekstrakcja wzrosła z 1 do 21%, gdy stężenie ekstrahenta wzrosło z 0,02 do 0,1 mol/dm^3 . Dla związku EH-4-IA ekstrakcja wzrosła z 0,5 do 24% gdy stężenie ekstrahenta zwiększono w zakresie 0,02–0,1 mol/dm^3 .



Rys. 63. Wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji przedstawiony dla związków EH-3-IA oraz EH-4-IA; T10D = Toluen + 10% dekanol; [L] = 0,02 - 0,1 mol/dm³; [Cl⁻] = 3,5 mol/dm³; [HNO₃] = 0,5 mol/dm³; a_w = 0,835; I = 4,0 mol/dm³

2.4.4. Badania pojemności ekstrakcyjnej

Związki EH-3-IA oraz EH-4-IA poddane zostały badaniu pojemności ekstrakcyjnej względem jonów żelaza(III). Roztwory organiczne wybranych związków o stężeniu 0,1 mol/dm³ przygotowano z użyciem mieszaniny toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Sporządzono również serię roztworów wodnych, które zawierały od 0,02 do 0,12 mol/dm³ jonów żelaza(III) oraz 3,5 mol/dm³ jonów chlorkowych. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na rysunku 64 jako zależność stężenia jonów Fe(III) w fazie organicznej po ekstrakcji od początkowego stężenia jonów Fe(III) w fazie wodnej. Analiza uzyskanych danych wskazuje na wzrost stężenia jonów Fe(III) w fazie organicznej po ekstrakcji wraz ze wzrostem stężenia tych jonów w początkowej fazie wodnej. Gdy stężenie jonów Fe(III) w fazie wodnej wzrasta z 0,02 do 0,04 mol/dm³, stężenie jonów metalu w fazie organicznej dla związku EH-4-IA wzrasta z 0,031 do 0,054 mol/dm³, natomiast dla EH-3-IA z 0,015 do 0,031 mol/dm³. W obu przypadkach dalsze zwiększanie stężenia jonów Fe(III) w fazie wodnej nie przyczyniło się do zwiększenia stężenia jonów Fe(III) w fazie organicznej po ekstrakcji. Wartość pojemności ekstrakcyjnej dla EH-3-IA wynosiła 0,031 mola jonów żelaza(III) na 1 mol ekstrahenta. W przypadku związku EH-4-IA pojemność ekstrakcyjna wynosiła 0,054 mol jonów żelaza(III) na 1 mol ekstrahenta. Wyniki te potwierdzają wcześniejszy wniosek o znikomych zdolnościach ekstrakcyjnych badanych związków względem jonów Fe(III).



Rys. 64. Zależność stężenia jonów żelaza(III) w fazie organicznej od początkowego stężenia jonów żelaza(III) w fazie wodnej, badana dla związków EH-3-IA oraz EH-4-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekanol; [L] = 0,1 mol/dm³; [Cl⁻] = 3,5 mol/dm³; [Fe(III)] = 0,02 – 0,12 mol/dm³

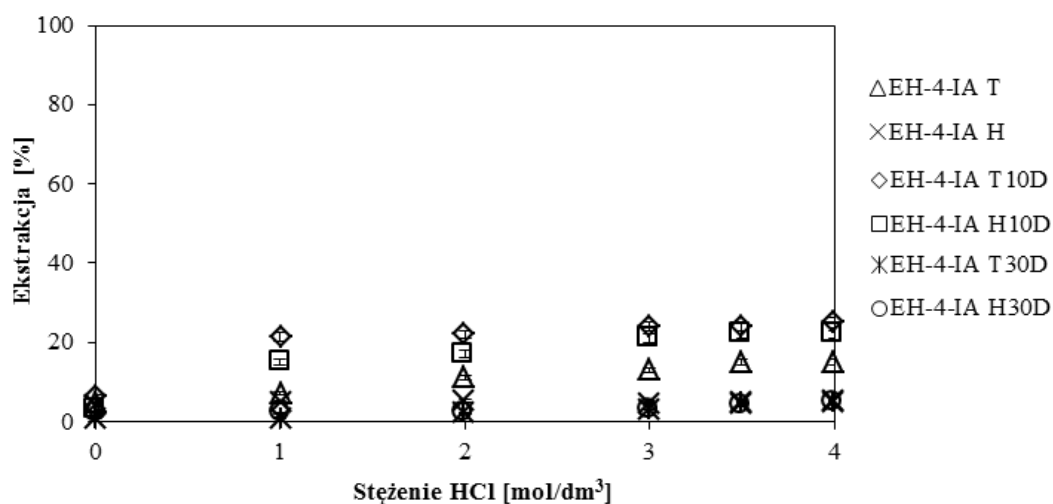
2.4.5. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję Fe(III) przy stałym stężeniu jonów chlorkowych

Kolejnym krokiem po ustaleniu pozytywnego wpływu jonów chlorkowych było zbadanie wpływu stężenia HCl na ekstrakcję Fe(III). Również w tym przypadku badania prowadzono z zastosowaniem toluenowych roztworów ekstrahentów z łańcuchem etyloheksylowym (Tabela 25). Roztwory wodne, z których prowadzono ekstrakcję charakteryzowały się stałym stężeniem jonów chlorkowych (4 mol/dm³) oraz różnym stężeniem HCl (0 – 4 mol/dm³). Z przedstawionych danych wynika, że w założonych warunkach ekstrakcji badane związki nie są w stanie przenieść więcej niż 25% jonów Fe(III). W przypadku EH-4-IA ekstrakcja wzrastała z 20 do 25%, gdy stężenie HCl wzrastało w zakresie 0 – 4 mol/dm³. Dla związku EH-3-IA wzrost stężenia HCl z 0 do 4 mol/dm³ nie przyczynił się do wzrostu ekstrakcji, która utrzymywała się na poziomie 20 – 21%. Z kolei w przypadku związku EH-2-IA możliwe było przeniesienie jedynie od 11 do 12% jonów Fe(III).

Tabela 25. Wyniki badań wpływu stężenia HCl na ekstrakcję jonów żelaza(III), zakres błędu $\leq 0,1$

Ekstrahent	Ekstrakcja [%]					
	Skład fazy wodnej					
	4 M HCl, 0 M NaCl	3 M HCl, 1 M NaCl	2 M HCl, 2 M NaCl	1 M HCl, 3 M NaCl	0,5 M HCl, 3,5 M NaCl	0 M HCl, 4 M NaCl
EH-2-IA	15	15	14	14	11	11
EH-3-IA	21	21	21	21	20	20
EH-4-IA	25	25	24	24	21	20

Przeprowadzono również badania mające na celu określenie wpływu stężenia rozpuszczalnika oraz modyfikatora na ekstrakcję jonów Fe(III). Do badań tych wybrano związek EH-4-IA, który rozpuszczono w heptanie lub toluenie z 10 lub 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu oraz w heptanie lub toluenie bez dodatku modyfikatora. Fazy wodne zawierały HCl w stężeniu od 0 do 4 mol/dm³. Na rysunku 65 przedstawiono porównanie wyników ekstrakcji uzyskanych dla związku EH-4-IA przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników.



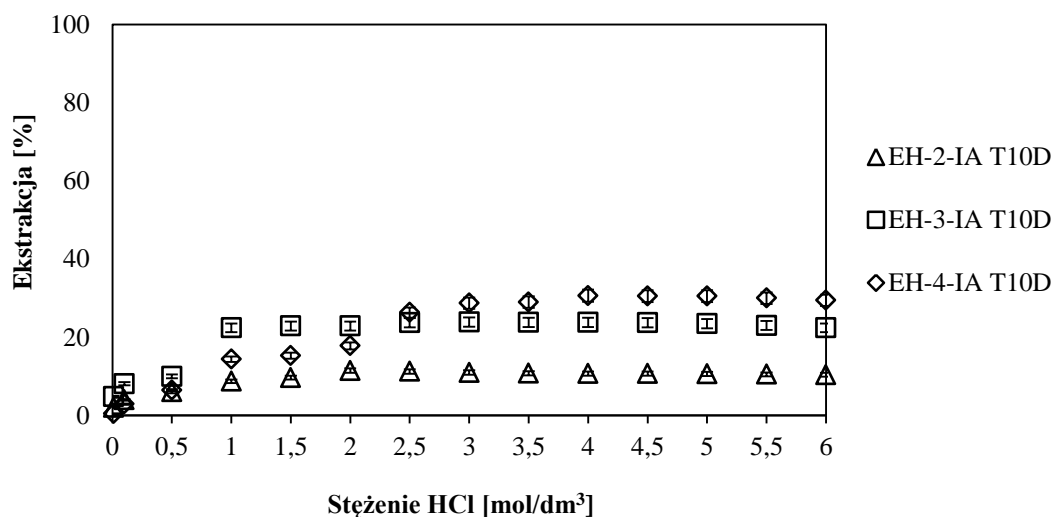
Rys. 65. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję jonów żelaza(III) dla związku EH-4-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol; H10D = heptan + 10% (v/v) dekan-1-ol; T30D = toluen + 30% (v/v) dekan-1-ol; H30D = heptan + 30% (v/v) dekan-1-ol; T = toluen; H = heptan; ([L] = 0,1 mol/dm³, [Fe(III)] = 0,01 mol/dm³; [Cl⁻] = 4 mol/dm³; [HCl] = 0 – 4 mol/dm³)

Otrzymane wyniki wskazują wybór toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu jako najbardziej trafny w przypadku badanego związku. Rozpuszczalnik, jak i dodatek modyfikatora pozwalają na osiągnięcie maksimum ekstrakcji, które wynosi 25%. Zmiana rozpuszczalnika na heptan z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu nie miała znacznego wpływu

na wydajność ekstrakcji, która wynosiła maksymalnie 22% (przy 4 mol/dm³ HCl). W przypadku roztworu toluenowego i bez dodatku modyfikatora maksymalna ekstrakcja wynosiła 15%. Z kolei wynik ekstrakcji jonów Fe(III) uzyskany przy zastosowaniu roztworu heptanowego oraz heptanowego lub toluenowego z 30% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu nie przekraczał 5%.

2.4.6. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję Fe(III) przy zmiennym stężeniu jonów chlorkowych

Następnym etapem charakterystyki właściwości ekstrakcyjnych wybranych związków było określenie wpływu stężenia HCl na ekstrakcję jonów żelaza(III) przy zmiennym stężeniu jonów chlorkowych (Rys. 66). W tym celu przygotowano szereg roztworów wodnych o stężeniu HCl w zakresie 0,01 – 6 mol/dm³ i stężeniu jonów Fe(III) równym 0,01 mol/dm³. Fazę organiczną stanowiły roztwory ekstrahentów o stężeniu 0,1 mol/dm³, a wybranym rozpuszczalnikiem był toluen z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu.

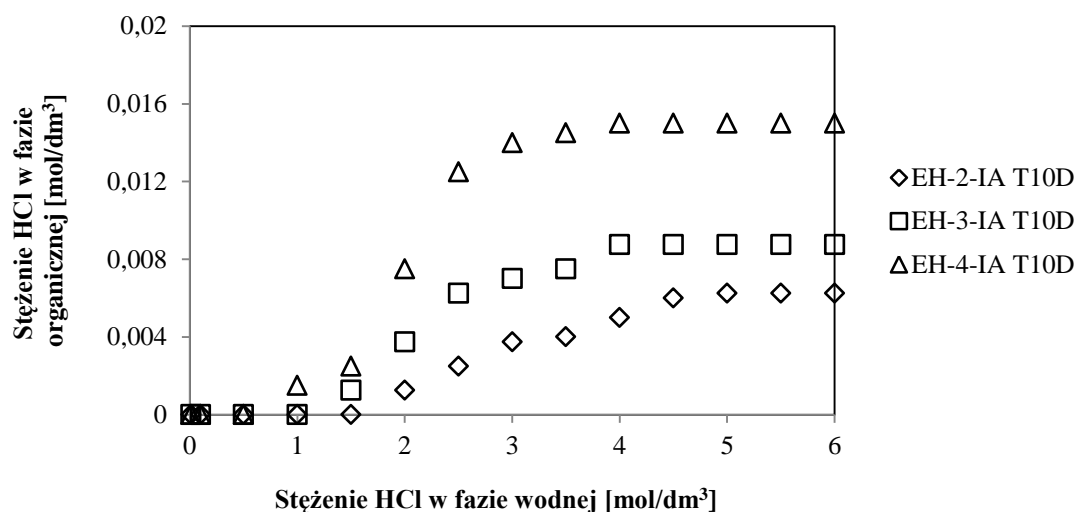


Rys. 66. Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję jonów żelaza(III) dla związków EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA; T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol; ([L] = 0,1 mol/dm³, [Fe(III)] = 0,01 mol/dm³; [HCl] = 0 – 6 mol/dm³

Przedstawione na rysunku 66 wyniki badań potwierdzają wpływ wzrostu stężenia HCl na wydajność ekstrakcji jonów Fe(III). Dla związku EH-4-IA ekstrakcja wzrosła z 1 do 29%, gdy stężenia HCl zwiększono z 0,01 do 3 mol/dm³. Dalsze zwiększanie stężenia kwasu nie wpłynęło na ilość przenoszonych jonów Fe(III). W przypadku związku EH-3-IA wraz ze

zwiększeniem stężenia HCl z 0,1 do 1 mol/dm³ ekstrakcja jonów Fe(III) wzrastała z 4 do 23%. Taka wydajność ekstrakcji utrzymywała się w zakresie stężenia HCl 1 – 6 mol/dm³. Dla związku EH-2-IA wzrost ekstrakcji z 2 do 9% nastąpił wraz ze wzrostem stężenia HCl z 0,1 do 1 mol/dm³. Dalsze zwiększanie stężenia kwasu nie wpłynęło na wydajność ekstrakcji, oscylującą wokół wartości 9-10%.

Ze względu na zdolność ekstrahentów pirydynowych do przenoszenia cząsteczek kwasu do fazy organicznej, przeprowadzono analizę miareczkową celem ustalenia ilości przeniesionego HCl (Rys. 67).



Rys. 67. Zależność stężenia kwasu w fazie organicznej od stężenia HCl w fazie wodnej dla związków z łańcuchem etyloheksylowym, T10D = toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol

Analiza wyników uzyskanych pozwala na stwierdzenie, że we wszystkich badanych przypadkach wzrost stężenia HCl w fazie wodnej przed ekstrakcją skutkował wzrostem stężenia tego kwasu w fazie organicznej po ekstrakcji. Jest to równoznaczne ze współprzeniesieniem kwasu podczas kompleksowania jonów żelaza(III) i transportu kompleksu do fazy organicznej. W przypadku związku EH-2-IA maksymalne stężenie kwasu w fazie organicznej wynosiło 0,00625 mol/dm³. Oznacza to, że 1 mol ekstrahenta jest zdolny do przeniesienia 0,0625 mola HCl wraz z ekstrahowanymi jonami Fe(III). Z kolei dla związku EH-3-IA maksymalna ilość kwasu jaką może przenieść podczas ekstrakcji to 0,0875 mola na 1 mol ekstrahenta. Najwyższe stężenie HCl w fazie organicznej uzyskano dla związku EH-4-IA i wynosiło ono 0,15 mola kwasu na 1 mol ekstrahenta.

2.4.7. Reekstrakcja jonów Fe(III)

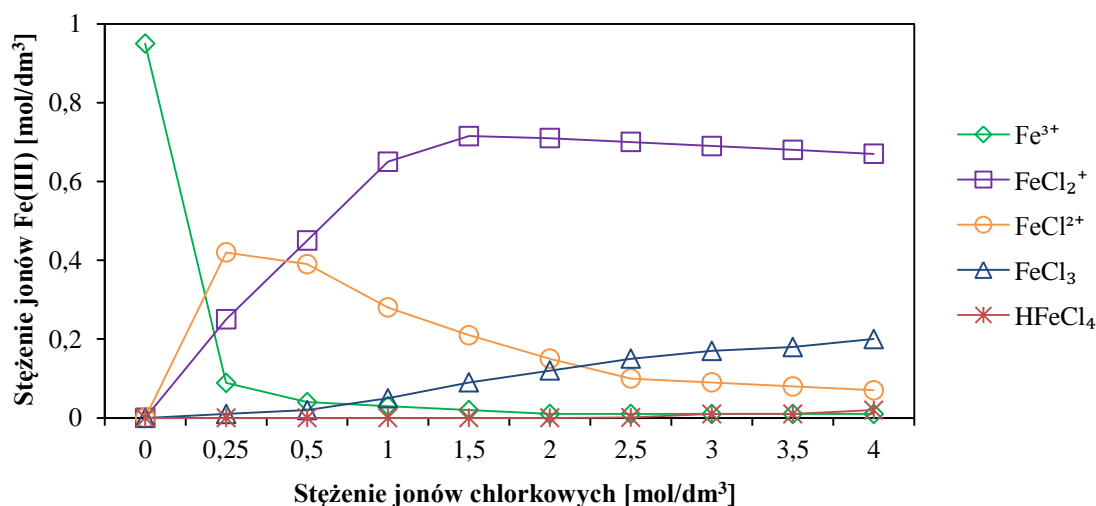
Badania nad reekstrakcją jonów żelaza(III) z naładowanej fazy organicznej przeprowadzono dla związku EH-4-IA. Decyzja ta podyktowana była największą wydajnością ekstrakcji wobec jonów Fe(III) spośród badanych związków. W tym celu przygotowano roztwór ekstrahenta o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$, używając jako rozpuszczalnika toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Zastosowano również fazę wodną o składzie: $0,01 \text{ mol/dm}^3$ jonów Fe(III), 2 mol/dm^3 HCl oraz 2 mol/dm^3 NaCl. Uzyskane na skutek ekstrakcji naładowane fazy organiczne kontaktowano z wybranymi czynnikami reekstrahującymi. Wyniki tych badań (Tabela 26) pozwalają stwierdzić, że jedynym czynnikiem umożliwiającym odzysk jonów żelaza(III) z naładowanej fazy organicznej był 5% roztwór Na_2SO_4 . Zastosowanie tego roztworu jako fazy odbierającej pozwoliło na reekstrakcję 47% jonów Fe(III), przy stosunku faz wodnej do organicznej wynoszącym 1. Pozostałą po reekstrakcji fazę organiczną poddano ponownej reekstrakcji ze świeżą porcją 5% roztworu Na_2SO_4 . Po ponownym kontakcie z fazą odbierającą, reekstrakcja wyniosła 68%. Zsumowanie obu stopni reekstrakcji pozwala na odzysk 83% skompleksowanych jonów żelaza(III).

Tabela 26. Wyniki badań reekstrakcji jonów Fe(III) z naładowanej fazy organicznej po ekstrakcji EH-4-IA

Skład fazy odbierającej [%]	Dokładność [%] $\pm 0,1 - 0,2$
	O:W=1:1
H ₂ O	0
1% Na ₂ SO ₄	3
5% Na ₂ SO ₄	47
1% NaNO ₃	2
5% NaNO ₃	15
1% HNO ₃	6
5% HNO ₃	8
5% HCl	4

2.4.8. Mechanizm ekstrakcji jonów żelaza(III)

W roztworach wodnych zawierających jony chlorkowe, jony żelaza(III) tworzą różnego typu chlorokompleksy o strukturze uwarunkowanej stężeniem jonów Cl^- (Rys.68). Zgodnie z rozkładem stężeń poszczególnych kompleksów Fe(III) w zależności od stężenia jonów Cl^- stwierdzono, że gdy stężenie jonów chlorkowych wynosi $0,1 \text{ mol/dm}^3$, żelazo(III) występuje w postaci jonów Fe^{3+} . Wzrost stężenia jonów Cl^- do $0,5 \text{ mol/dm}^3$ powoduje tworzenie się kompleksów o wzorze FeCl^{2+} , natomiast przy wyższych stężeniach w roztworze dominuje forma FeCl_2^+ . Dalsze zwiększanie stężenia jonów chlorkowych powoduje pojawienie się form FeCl_3 oraz HFeCl_4 , jednakże ich udział nie przekracza odpowiednio 20 i 1% wszystkich form kompleksów [65].



Rys. 68. Rozkład stężeń form żelaza(III) w zależności od stężenia jonów chlorkowych; $[\text{Fe(III)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $I = 4 \text{ mol/dm}^3$

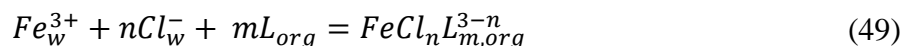
Biorąc pod uwagę, że chlorokompleksy tworzą się stopniowo, stałą trwałości takiego kompleksu można zapisać jako:

$$\beta_i = \frac{[\text{FeCl}_i^{3-i}]_w}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cl}^-]_i} \quad (48)$$

Przy stałej sile jonowej ($I = 4 \text{ mol/dm}^3$), stałe trwałości kompleksów wynoszą odpowiednio:

$$\beta_{1, \text{Cl}^-} = 10,2; \beta_{2, \text{Cl}^-} = 30,9; \beta_{3, \text{Cl}^-} = 2,41; \beta_{4, \text{Cl}^-} = 0,03 \text{ [65, 66].}$$

Tworzenie się kompleksu w obecności ekstrahenta można zapisać za pomocą równania:



Biorąc pod uwagę, że:

$$[Fe^{3+}] = \frac{[Fe(III)]_T}{\alpha_{Fe}} \quad (50)$$

Stałą trwałości K_{ex} utworzonego kompleksu można zapisać jako:

$$K_{ex} = \frac{[FeCl_nL_m]^{3-m} \alpha_{Fe}}{[Fe(III)]_T \beta_i [Cl^-]^n [L]^m} = \frac{D \alpha_{Fe}}{\beta_i [Cl^-]^n [L]^m} \quad (51)$$

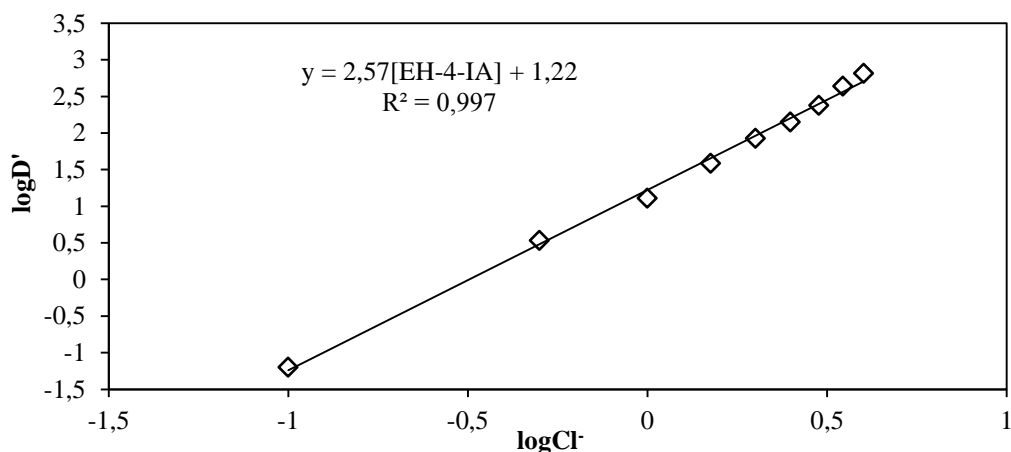
Stosunek stężenia kompleksu w fazie organicznej do jego stężenia w fazie wodnej może zostać wyrażony za pomocą współczynnika podziału, D:

$$D' = \frac{[FeCl_nL_m]^{3-n}}{[Fe(III)]_T} = \frac{K_{ex} \beta_i [Cl^-]^n [L]^m}{\alpha_{Fe}} \quad (52)$$

Po zlogarytmowaniu obu stron równania (52), otrzymujemy je w postaci umożliwiającej analizę graficzną, pozwalającą na ustalenie stechiometrii tworzących się podczas ekstrakcji kompleksów.:

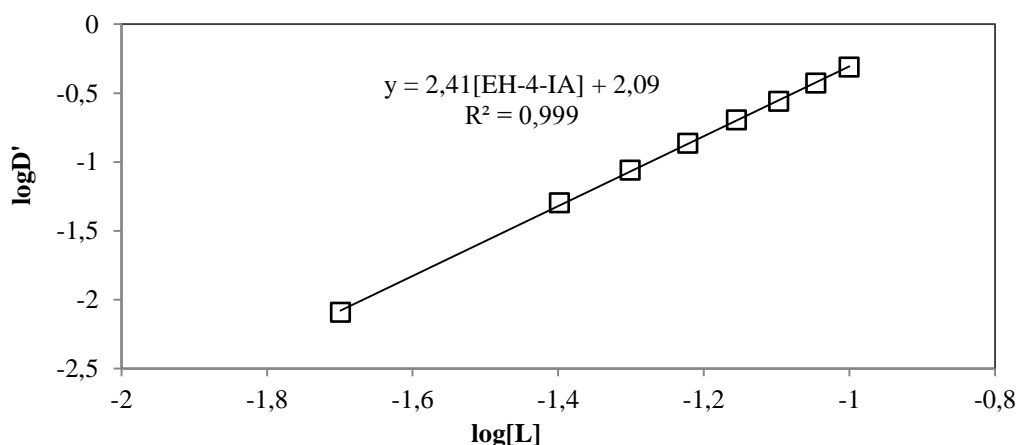
$$\log D' = \log K_{ex} + n \log [Cl^-] + m \log [L] - \log \alpha_{Fe} \quad (53)$$

Analizując uzyskane wcześniej wyniki, skupiono się na związku EH-4-IA i dla niego wyznaczono stechiometrię tworzących się kompleksów. Decyzja podyktowana była faktem, że w toku badań związek ten okazał się najbardziej wydajnym ekstrahentem jonów żelaza(III) z roztworów wodnych. Rysunek 69 przedstawia logarytmiczną zależność współczynnika podziału D' od stężenia jonów chlorkowych w roztworze wodnym.



Rys. 69. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D od stężenia jonów chlorkowych dla związku EH-4-IA; T10D = Toluen + 10% dekanol; [Fe(III)] = 0,01 mol/dm³; [L] = 0,1 mol/dm³; [Cl⁻] = 0,1 - 4,0 mol/dm³; I = 4 mol/dm³; a_w = 0,835; [HNO₃] = 0,5 mol/dm³

Dzięki analizie graficznej wyznaczono wartość współczynnika kierunkowego prostej w regresji liniowej, która wynosiła 2,57 ($R^2 = 0,997$). Oznacza to występowanie trzech jonów chlorkowych w sferze koordynacyjnej żelaza(III). Dalsze rozważania dotyczą zależności logarytmicznej współczynnika podziału D' od stężenia związku EH-4-IA rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu (Rys. 70). Wartość współczynnika kierunkowego prostej wyznaczonej dla związku EH-4-IA wynosi 2,41 ($R^2 = 0,999$). Oznacza to zaangażowanie dwóch cząsteczek liganda w koordynację jednego jonu żelaza(III) i ekstrakcję tych jonów w postaci kompleksu o wzorze $\text{FeCl}_3(\text{EH-4-IA})_2$.



Rys. 70. Logarytmiczna zależność współczynnika podziału D od stężenia ekstrahenta dla związków EH-4-IA; T10D = Toluen + 10% dekanol; [Fe(III)] = 0,01 mol/dm³; [Cl⁻] = 3,5 mol/dm³; I = 4 mol/dm³; a_w = 0,835; [HNO₃] = 0,5 mol/dm³

Analiza elementarna

Otrzymany na drodze syntezy kompleks EH-4-IA z jonami Fe(III) poddany został dodatkowo analizie elementarnej. Na jej podstawie stwierdzono następujący skład procentowy tworzącego się kompleksu: C 51,13%; N 10,28%; H 7,72%; O 4,84%; Cl 17,09%; Fe 8,94%. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że jony żelaza są ekstrahowane w postaci kompleksu $\text{FeCl}_3(\text{EH-4-IA})_2$. Taki wynik badań jest zgodny z wynikami uzyskanymi na drodze analizy graficznej składu kompleksu.

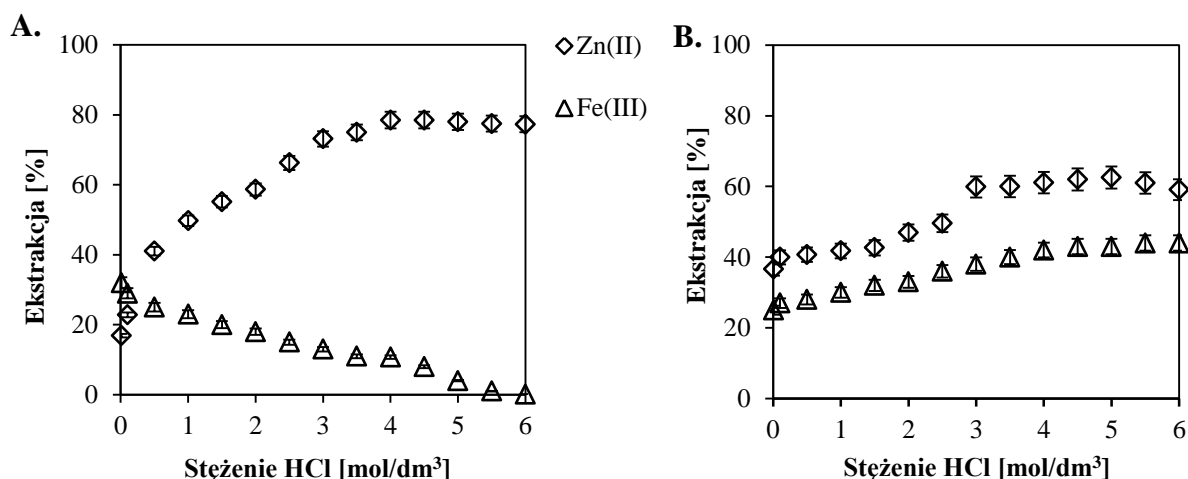
2.5. Ekstrakcja jonów Fe(II)

Wodne roztwory odpadowe mogą zawierać nie tylko jony żelaza(III), lecz również jony żelaza(II). Jako przykład można wymienić roztwory powstałe po wytrawianiu stali, zawierające do 204 g/dm^3 żelaza(II) oraz niewielkie ilości żelaza(III) [142]. Obecność jonów Fe(II) we wspomnianych wodach przemysłowych była powodem do podjęcia badań w kierunku ekstrakcji tych jonów zsyntezowanymi ekstrahentami. W oparciu o wcześniej uzyskane wyniki dotyczące ekstrakcji jonów Fe(III) wybrano skład roztworu wodnego do przeprowadzenia badania podstawowego w kierunku ekstrakcji jonów Fe(II). Do badania wybrano ekstrahenty: EH-2-IA, EH-3-IA i EH-4-IA. Roztwór wodny zawierał $0,01 \text{ mol/dm}^3$ jonów Fe(II), $3,5 \text{ mol/dm}^3$ jonów chlorkowych oraz $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$. Roztwory organiczne sporządzono przy zastosowaniu toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Stężenie ekstrahenta w fazie organicznej wynosiło $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Uzyskane wyniki ekstrakcji Fe(II) wynosiły odpowiednio 8% dla EH-2-IA, 10% dla EH-3-IA oraz 4% dla EH-4-IA. Wyniki te wskazują na brak zdolności badanych związków do przenoszenia jonów Fe(II). Z tego względu zaniechano dalszych badań nad ekstrakcją tychże jonów. W decyzji tej uwzględniono również fakt prawdopodobieństwa redukcji jonów Fe(III) do Fe(II) w realnych warunkach procesu przemysłowego. Informację o tym, że zarówno ekstrakcja jonów Fe(II) jak i Fe(III) jest niewielka uznano za wystarczającą do podjęcia próby selektywnego odzysku jonów Zn(II) oraz Cu(II) z roztworu multimetalicznego.

3. Wyniki badań nad selektywnością wybranych ekstrahentów

Wybrane ekstrahenty zostały poddane badaniom selektywnej ekstrakcji jonów metali z roztworów wodnych, zawierających jednocześnie jony żelaza(III) i miedzi(II) lub cynku(II). W oparciu o wcześniej uzyskane wyniki, do badania selektywnej ekstrakcji wybrano związki: O-2-IA, EH-3-IA i EH-4-IA. Jako rozpuszczalnik zastosowano toluen lub heptan z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Fazy wodne zawierały stałe stężenie jonów cynku(II) lub miedzi(II) oraz żelaza(III), które wynosiło $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Ponadto charakteryzowały się różnym stężeniem HCl, wynoszącym od $0,01$ do 6 mol/dm^3 .

Uzyskane wyniki pozwoliły na scharakteryzowanie selektywności ekstrahentów w zależności od stężenia HCl oraz użytego rozpuszczalnika. Zależność ekstrakcji jonów Zn(II) związkiem EH-4-IA w obecności jonów Fe(III) przedstawiono na rysunku 71.

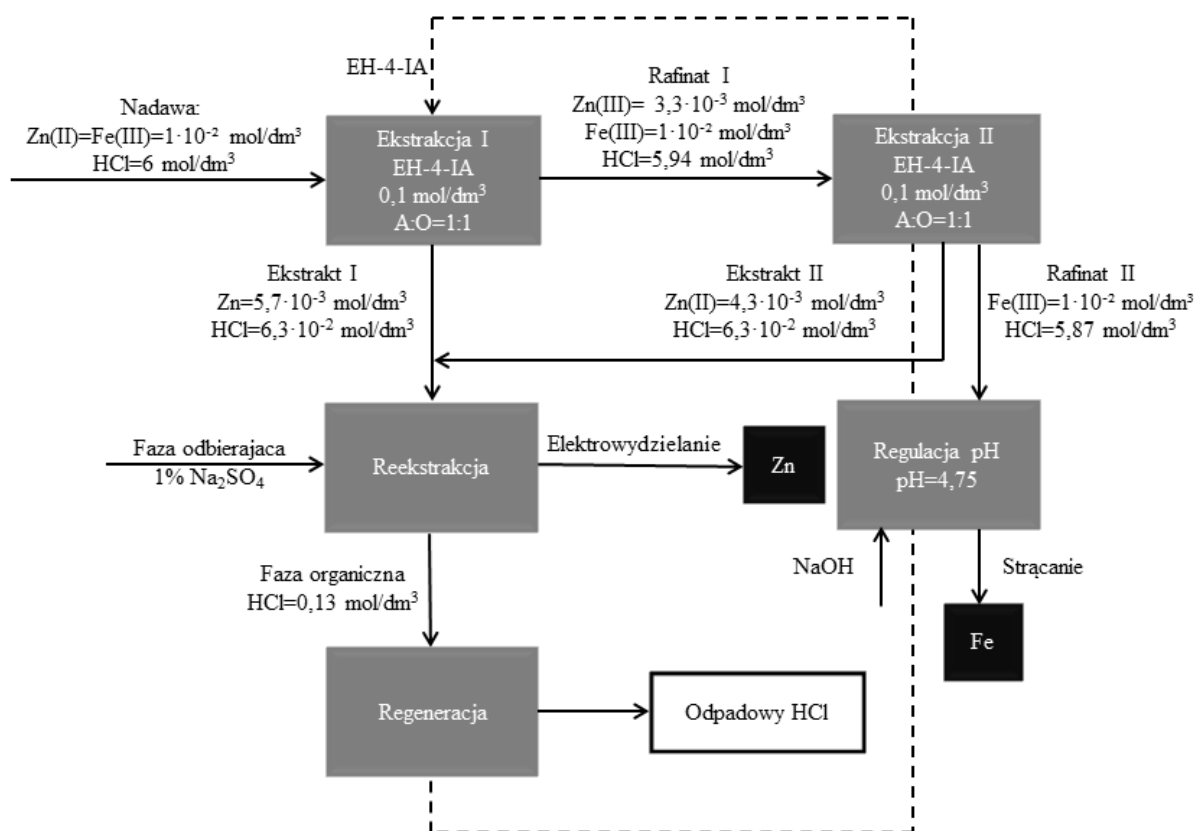


Rys. 71. Zależność procentu ekstrakcji od stężenia HCl dla związku EH-4-IA rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu (A) lub w heptanie z dodatkiem dekan-1-olu (B); $[\text{Zn(II)}] = [\text{Fe(III)}] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{HCl}] = 0,01 - 6,0 \text{ mol/dm}^3$

Uzyskane wyniki wskazują, że warunkiem selektywnej ekstrakcji jonów Zn(II) z roztworu zawierającego również jony Fe(III) jest stężenie HCl wynoszące 6 mol/dm^3 . W tych warunkach ekstrakcja wynosi odpowiednio 78% dla Zn(II) i 0% dla Fe(III). Współczynnik separacji $S_{\text{Zn/Fe}}$ wyznaczony przy $[\text{HCl}] = 6 \text{ mol/dm}^3$ jest równy 2131. Wysoka wartość wyznaczonego współczynnika charakteryzuje ekstrahent jako selektywny względem jonów Zn(II) przy współobecności jonów Fe(III). Znacznie gorsze wyniki uzyskano stosując EH-4-IA rozpuszczony w heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu (Rys. 71B).

Współczynnik separacji obliczony dla wyników uzyskanych przy stężeniu $[HCl] = 6 \text{ mol/dm}^3$ wynosi $S_{Zn/Fe} = 2$. Wskazuje to na brak możliwości rozdziału badanych jonów metali. Prowadzi to do wniosku, że kluczowym czynnikiem w rozdziale jonów Zn(II) i Fe(III) związkiem EH-4-IA jest zastosowanie toluenu jako rozpuszczalnika organicznego.

Na podstawie uzyskanych wyników opracowano schemat selektywnej ekstrakcji Zn(II) przy współobecności Fe(III) związkiem EH-4-IA (Rys. 72).

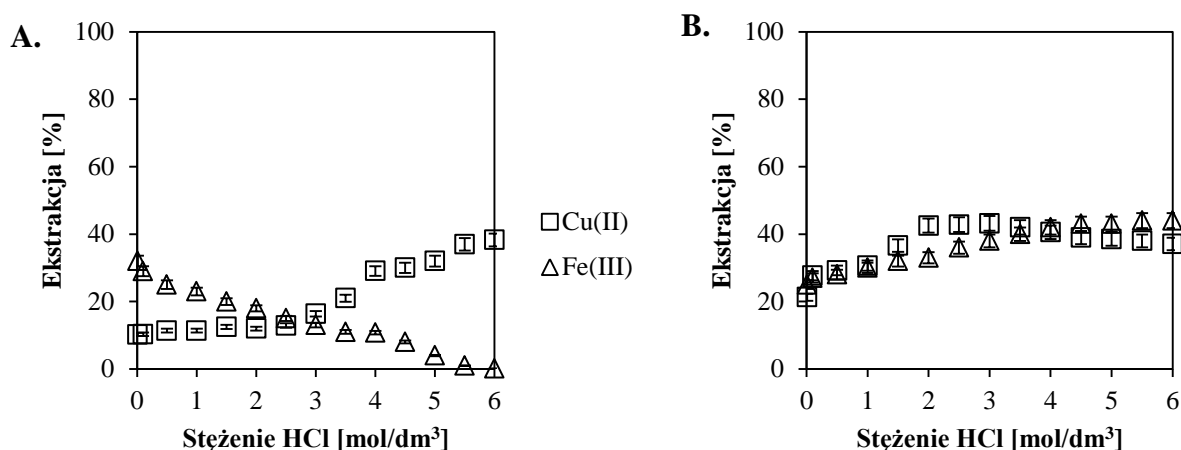


Rys. 72. Schemat rozdziału Zn(II) i Fe(III) związkiem EH-4-IA

Schemat rozdziału Zn(II) i Fe(III) z kwaśnego roztworu chlorkowego (6 mol/dm^3 HCl) przy zastosowaniu 0,1 molowego EH-4-IA w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu uwzględnia ekstrakcję Zn(II) na poziomie 100%. W pierwszym etapie ekstrakcji do fazy organicznej przeniesione zostało 77% jonów Zn(II), w etapie drugim natomiast pozostała jego część. W obu etapach ekstrakcji jonów cynku(II) towarzyszyło przeniesienie niewielkiej ilości HCl. Jony Zn(II) z naładowanej fazy organicznej można było usunąć stosując 1% Na₂SO₄ jako fazę reekstrahującą, a następnie przeprowadzenie elektrowydzielania z roztworu

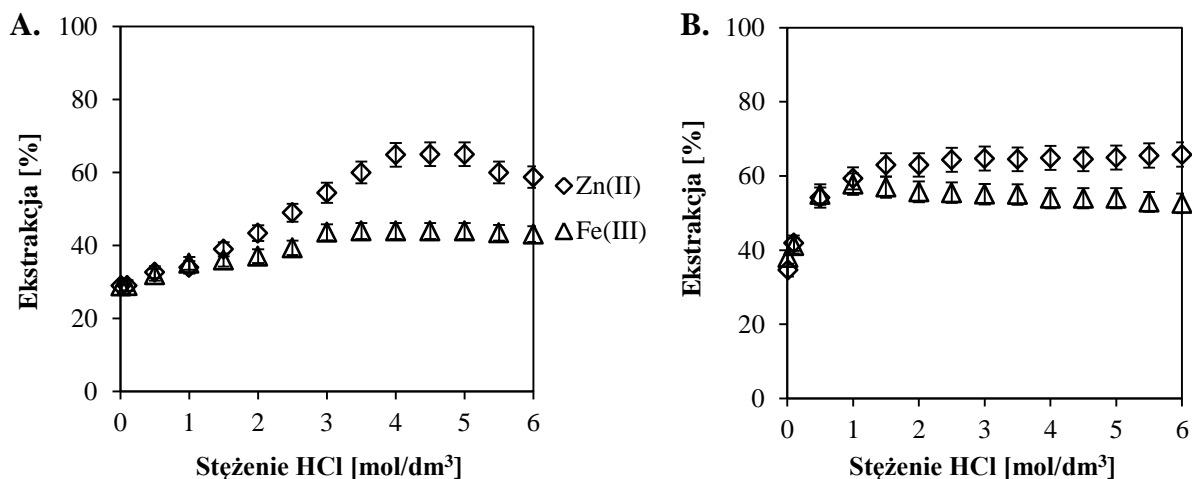
wodnego. Z kolei jony żelaza(III) zostały usunięte z rafinatu poprzez strącenie żelaza na drodze regulacji pH do wartości 4,75 przy pomocy NaOH. Pozostałość HCl z reekstrahowanej fazy organicznej usunięto przemywając ją wodą.

Następnym etapem badań było zbadanie selektywności EH-4-IA względem jonów Cu(II) przy współobecności jonów Fe(III) (Rys. 73). Analiza otrzymanych wyników wskazuje, że selektywny rozdział jonów Cu(II) od Fe(III) możliwy jest jedynie w rozpuszczalniku toluenowym, kiedy stężenie HCl wynosi 6 mol/dm³. W takich warunkach związek EH-4-IA ekstrahuje 38% Cu(II), natomiast Fe(III) nie jest przenoszony w ogóle. Współczynnik separacji obliczony przy [HCl] = 6 mol/dm³ wynosi 387 dla roztworu toluenowego. W przypadku roztworu heptanowego separacja jonów nie jest możliwa.



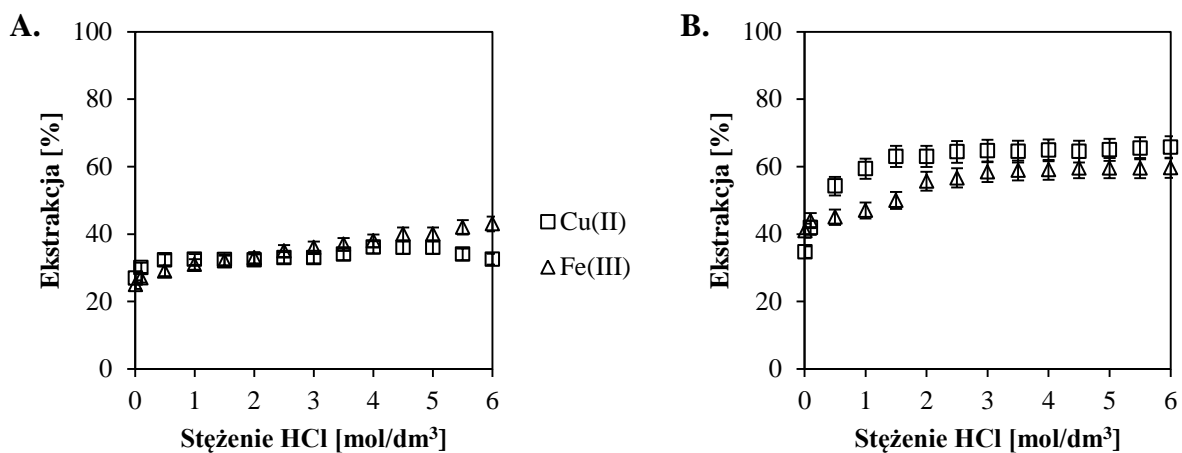
Rys. 73. Zależność procentu ekstrakcji od stężenia HCl dla związku EH-4-IA rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu (A) lub w heptanie z dodatkiem dekan-1-olu (B); [Cu(II)] = [Fe(III)] = 0,01 mol/dm³; [HCl] = 0,01 - 6,0 mol/dm³

W kolejnym kroku zbadana została selektywność związku EH-3-IA względem Zn(II) w obecności Fe(III) oraz Cu(II) w obecności Fe(III) (Rys. 74). Otrzymane wyniki wskazują na brak selektywności badanego związku względem jonów Zn(II) z mieszaniny zawierającej Fe(III). Współczynniki separacji ([HCl] = 6 mol/dm³) wynoszą $S_{Zn/Fe} = 2,89$ oraz $S_{Zn/Fe} = 1,28$, odpowiednio dla roztworu toluenowego oraz heptanowego. Na ich podstawie można stwierdzić, że zastosowanie EH-3-IA nie umożliwi selektywnej ekstrakcji Zn(II) z roztworu zawierającego jony Fe(III).



Rys. 74. Zależność procentu ekstrakcji od stężenia HCl dla związku EH-3-IA rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu (A) lub heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu (B); [Zn(II)] = [Fe(III)] = 0,01 mol/dm³; [HCl] = 0,01 – 6,0 mol/dm³

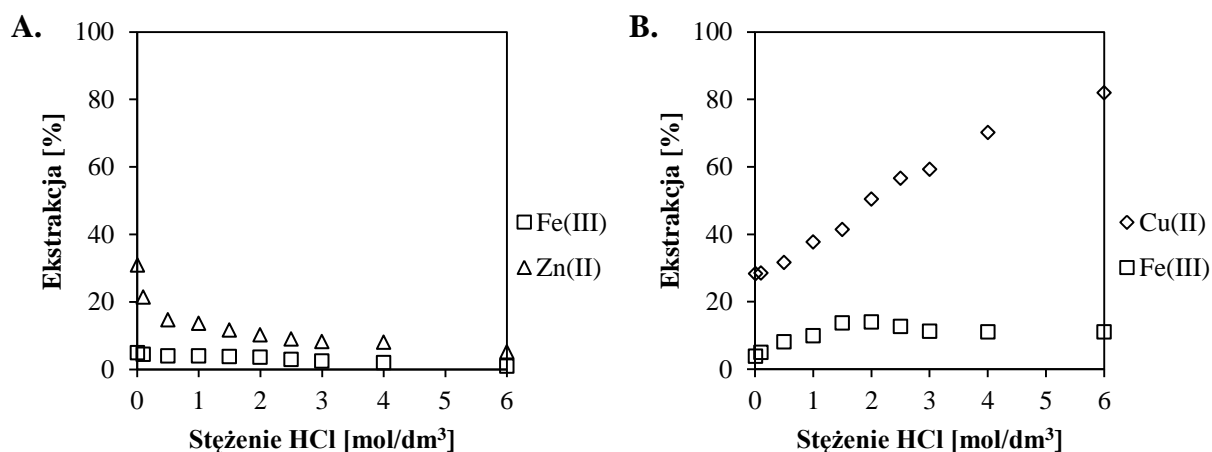
Wyniki wykazały jednoznacznie brak selektywności związku EH-3-IA względem jonów Cu(II) w obecności jonów Fe(III) (Rys. 75). Ekstrakcję prowadzono roztworem ekstrahenta w rozpuszczalniku toluenowym i heptanowym. Współczynniki separacji $S_{Cu/Fe}$ wyznaczono dla obu rodzajów roztworów przy [HCl] = 6 mol/dm³ i wynosiły one 0,65 oraz 0,79, odpowiednio dla toluenu i heptanu.



Rys. 75. Zależność procentu ekstrakcji od stężenia HCl dla związku EH-3-IA rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu (A) lub heptanie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu (B); [Cu(II)] = [Fe(III)] = 0,01 mol/dm³; [HCl] = 0,01 - 6,0 mol/dm³

W przypadku związku O-2-IA przebadana została selektywność ekstrakcji względem jonów Zn(II) w obecności Fe(III) oraz Cu(II) w obecności Fe(III). Na rysunku 76 przedstawiono

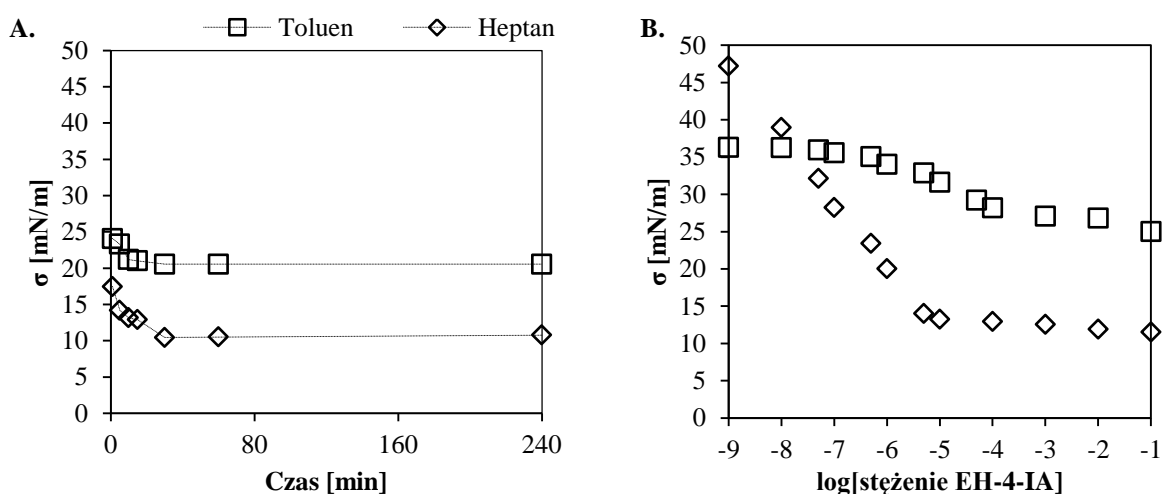
wykresy ekstrakcji jonów Zn(II) (A) oraz Cu(II) (B) w obecności jonów Fe(III) toluenowym roztworem ekstrahenta (dla roztworu heptanowego uzyskano trwałą emulsję). Wyznaczony współczynnik separacji ($[HCl] = 6 \text{ mol/dm}^3$) wynosi $S_{Cu/Fe} = 36,32$. Uzyskany wynik wskazuje zatem na współekstrakcję jonów Cu(II) oraz Fe(III) i brak możliwości ich rozdzielenia na drodze ekstrakcji. W przypadku badania selektywności związku O-2-IA wobec jonów Zn(II) względem współobecnych w roztworze jonów Fe(II) uzyskany współczynnik separacji wynosił $S_{Zn/Fe} = 1,30$. Również w tym przypadku selektywna ekstrakcja nie jest możliwa.



Rys. 76. Zależność procentu ekstrakcji od stężenia HCl dla związku O-2-IA rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu; $[Zn(II)] = [Cu(II)] = [Fe(III)] = 0,01 \text{ mol/dm}^3$; $[HCl] = 0,01 - 6,0 \text{ mol/dm}^3$

4. Badanie napięcia międzyfazowego

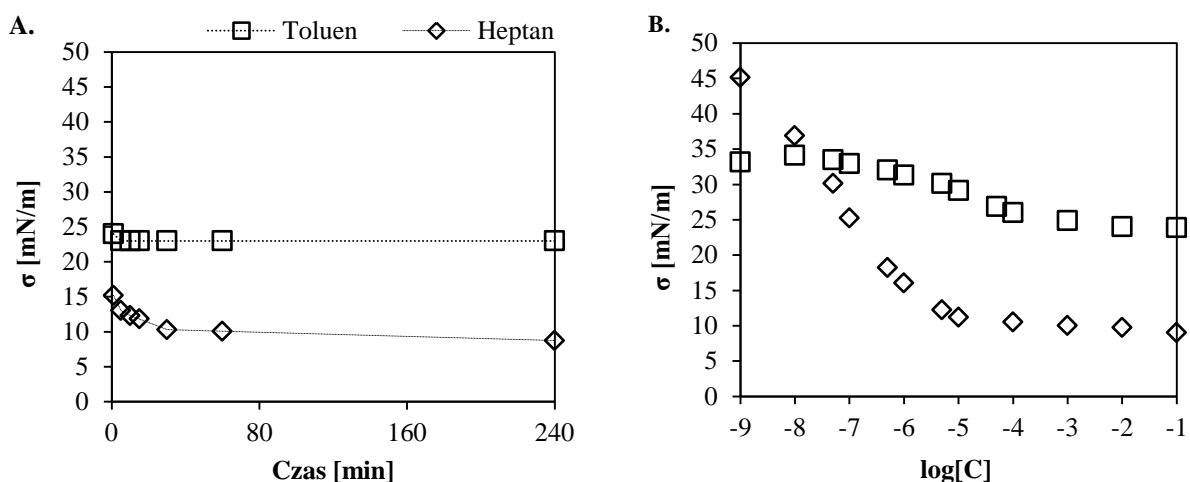
Jedną z cech związku EH-4-IA, pozwalającą na efektywne przenoszenie jonów podczas procesów ekstrakcyjnych, jest zdolność do obniżania napięcia międzyfazowego [181]. Zjawisko to sprzyja transportowi masy pomiędzy pierwotnie niemieszającymi się fazami: wodną i organiczną. Zmiana napięcia międzyfazowego uzależniona jest od kilku czynników, takich jak: stężenie związku powierzchniowo czynnego, temperatura procesu oraz skład fazy wodnej. Ponieważ badania w układzie membranowym hollow fiber prowadzone były jedynie w temperaturze pokojowej, pominięto ten aspekt w badaniu aktywności powierzchniowej związku EH-4-IA. Przeprowadzono natomiast analizę zależności parametru napięcia międzyfazowego od stężenia ekstrahenta oraz składu fazy wodnej (Rys. 77). Izoterma napięcia międzyfazowego w zależności od czasu (A) oraz stężenia ekstrahenta (B) przedstawia sytuację, w której badaną fazą wodną była woda demineralizowana. Fazę organiczną stanowił roztwór ekstrahenta EH-4-IA w toluenie bądź heptanie.



Rys. 77. Wykres zależności napięcia międzyfazowego: A. od czasu kontaktu faz ($[EH-4-IA] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$); B. od stężenia EH-4-IA; faza wodna: woda demineralizowana; faza organiczna: roztwór EH-4-IA w heptanie lub toluenie

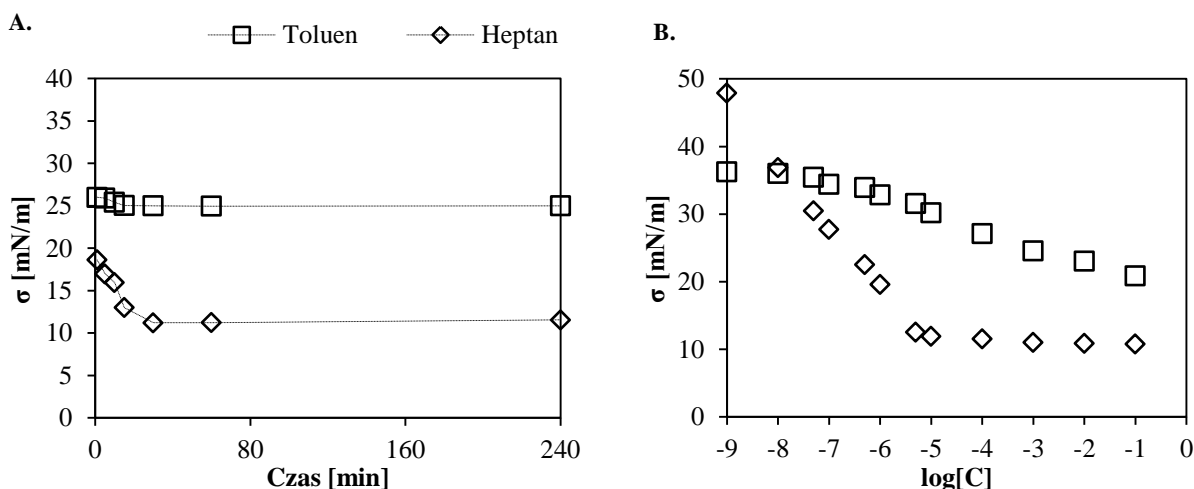
Zastosowanie toluenu jako rozpuszczalnika EH-4-IA sprawiło, że maksymalne obniżenie napięcia międzyfazowego zostało osiągnięte już po 15 minutach kontaktu faz. Wartość napięcia międzyfazowego przy stężeniu EH-4-IA = $0,1 \text{ mol/dm}^3$ wynosiła 21 mN/m. W przypadku zastosowania heptanu czas potrzebny do osiągnięcia minimalnego napięcia międzyfazowego (11 mN/m) wynosił 30 minut.

Kolejnym krokiem było zbadanie zdolności do obniżenia napięcia międzyfazowego dla układu, w którym fazę wodną stanowił 2 mol/dm³ roztwór HCl (Rys. 78).



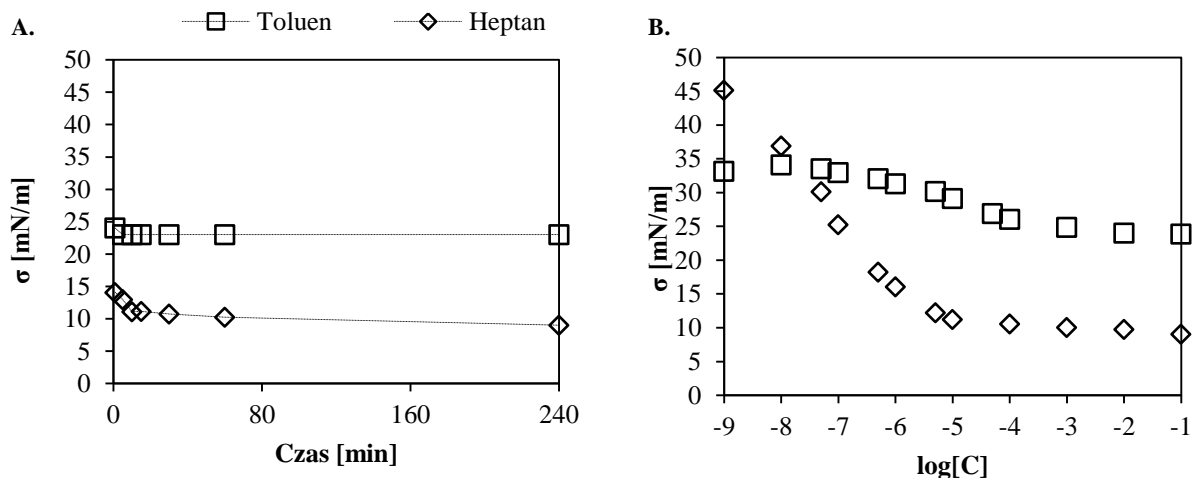
Rys. 78. Wykres zależności napięcia międzyfazowego: A. od czasu kontaktu faz [EH-4-IA] = 0,1 mol/dm³; B. od stężenia EH-4-IA; faza wodna: 2 mol/dm³ roztwór HCl; faza organiczna: roztwór EH-4-IA w heptanie lub toluenie

Gdy fazę wodną stanowił roztwór 2 mol/dm³ HCl, zastosowanie toluenu jako rozpuszczalnika organicznego przyczyniło się jedynie nieznacznie do obniżenia napięcia międzyfazowego przez związek EH-4-IA ($\sigma = 24$ mN/m). Znacznie lepszy efekt uzyskano stosując heptan, w przypadku którego napięcie międzyfazowe w czasie 30 minut zostało obniżone przez EH-4-IA do wartości 9 mN/m. Ponadto, efekt obniżenia napięcia międzyfazowego został utrzymany nawet wówczas, gdy stężenie EH-4-IA zmniejszono do wartości $1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³. Zależność dotycząca obniżenia napięcia międzyfazowego została zbadana również, gdy fazę wodną stanowił roztwór NaCl o stężeniu 2 mol/dm³ (Rys. 79). Zmiana składu fazy wodnej nie wpłynęła uzyskaną wartość napięcia międzyfazowego. Podobnie jak w przypadku roztworu zawierającego 2 mol/dm³ HCl, większą efektywnością w obniżaniu napięcia międzyfazowego wykazał się związek rozpuszczony w heptanie. Związek EH-4-IA w stężeniu od $1 \cdot 10^{-1}$ do $1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ pozwolił na obniżenie wartości napięcia międzyfazowego do 9 mN/m w czasie 30 minut.



Rys. 79. Wykres zależności napięcia międzyfazowego: A. od czasu kontaktu faz ($[EH-4-IA = 0,1 \text{ mol/dm}^3]$); B. od stężenia EH-4-IA; faza wodna: 2 mol/dm^3 roztwór NaCl; faza organiczna: roztwór EH-4-IA w heptanie lub toluenie

Ostatni z badanych roztworów wodnych zawierał mieszaninę 1 mol/dm^3 NaCl oraz 1 mol/dm^3 HCl (Rys. 80).



Rys. 80. Wykres zależności napięcia międzyfazowego: A. od czasu kontaktu faz ($[EH-4-IA = 0,1 \text{ mol/dm}^3]$); B. od stężenia EH-4-IA; faza wodna: 1 mol/dm^3 roztwór NaCl + 1 mol/dm^3 roztwór HCl; faza organiczna: roztwór EH-4-IA w heptanie lub toluenie

Rezultat tych badań pozostał w zgodności z wynikami uzyskanymi dla roztworu wodnego zawierającego jedynie HCl lub jedynie NaCl. Podobnie w tym przypadku, efektywne obniżenie napięcia międzyfazowego stwierdzono stosując roztwór organiczny sporządzony z użyciem heptanu. Napięcie międzyfazowe zostało obniżone do wartości 9 mN/m już przy stężeniu EH-4-IA wynoszącym $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$. Zmianie uległ jednak czas niezbędny do osiągnięcia maksymalnego obniżenia napięcia międzyfazowego, który dla

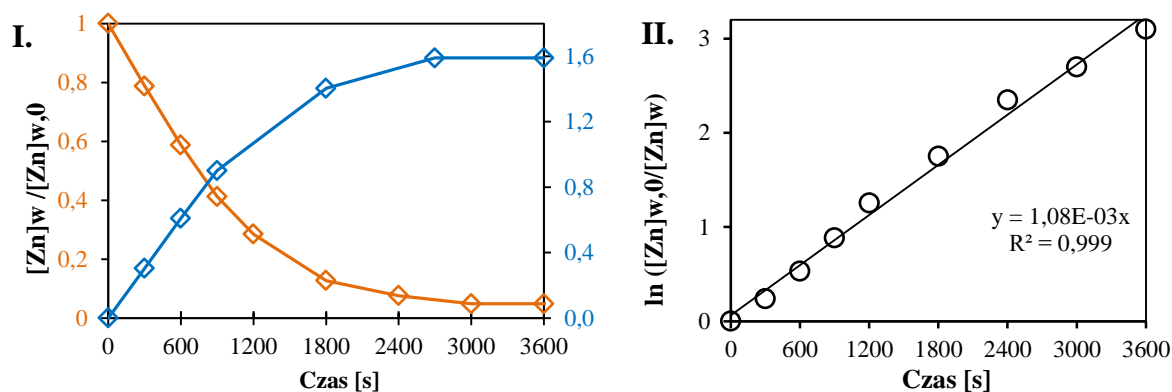
badanego roztworu wynosił jedynie 5 minut. W przypadku zastosowania toluenu nie zanotowano żadnej zmiany w porównaniu z wynikami opisanymi dla pozostałych roztworów wodnych.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zastosowanie heptanu jako rozpuszczalnika związku EH-4-IA przyczynia się do efektywnego obniżenia napięcia międzyfazowego. Z tego względu w dalszych badaniach dotyczących ekstrakcji jonów Zn(II) w membranach hollow fiber oprócz toluenowej fazy organicznej zastosowano również fazę heptanową.

5. Ekstrakcja jonów Zn(II) w membranach hollow fiber

Obiecujące wyniki ekstrakcyjne uzyskane dla związku EH-4-IA przyczyniły się do wybrania tego ekstrahenta do dalszych badań nad odzyskiem jonów cynku(II) z roztworów wodnych. Jedną z zaproponowanych, nowoczesnych metod odzysku jonów metali przy wykorzystaniu ekstrahentów organicznych była ekstrakcja w układzie membranowym hollow fiber. Przewaga tej metody nad klasyczną ekstrakcją rozpuszczalnikową polega na jednoczesnym zachodzeniu ekstrakcji i reekstrakcji. Dzięki temu siła napędowa ekstrakcji jest wysoka przez cały czas trwania procesu, w przeciwieństwie do ekstrakcji rozpuszczalnikowej, w której szybko osiągnany jest stan równowagi.

Pierwszym eksperymentem przeprowadzonym w układzie membranowym była ekstrakcja z roztworu zawierającego 1 g/dm^3 jonów Zn(II), 1 mol/dm^3 NaCl oraz 1 mol/dm^3 HCl. Fazę odbierającą stanowił 1% roztwór Na_2SO_4 , natomiast fazę organiczną o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ekstrahenta przygotowano z użyciem mieszanki toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Prędkość przyływu fazy wodnej wynosiła $320 \text{ cm}^3/\text{min}$, natomiast fazy organicznej $245 \text{ cm}^3/\text{min}$. Czas trwania eksperymentu wynosił 1 godzinę. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 81 w postaci profilu stężeń (I) oraz logarytmu zmiennego stężenia jonów Zn(II) (II) [145, 146]. Zależność przedstawiona na rysunku 81 II pozwala na oszacowanie wartości współczynnika K_p zgodnie z równaniem 8.



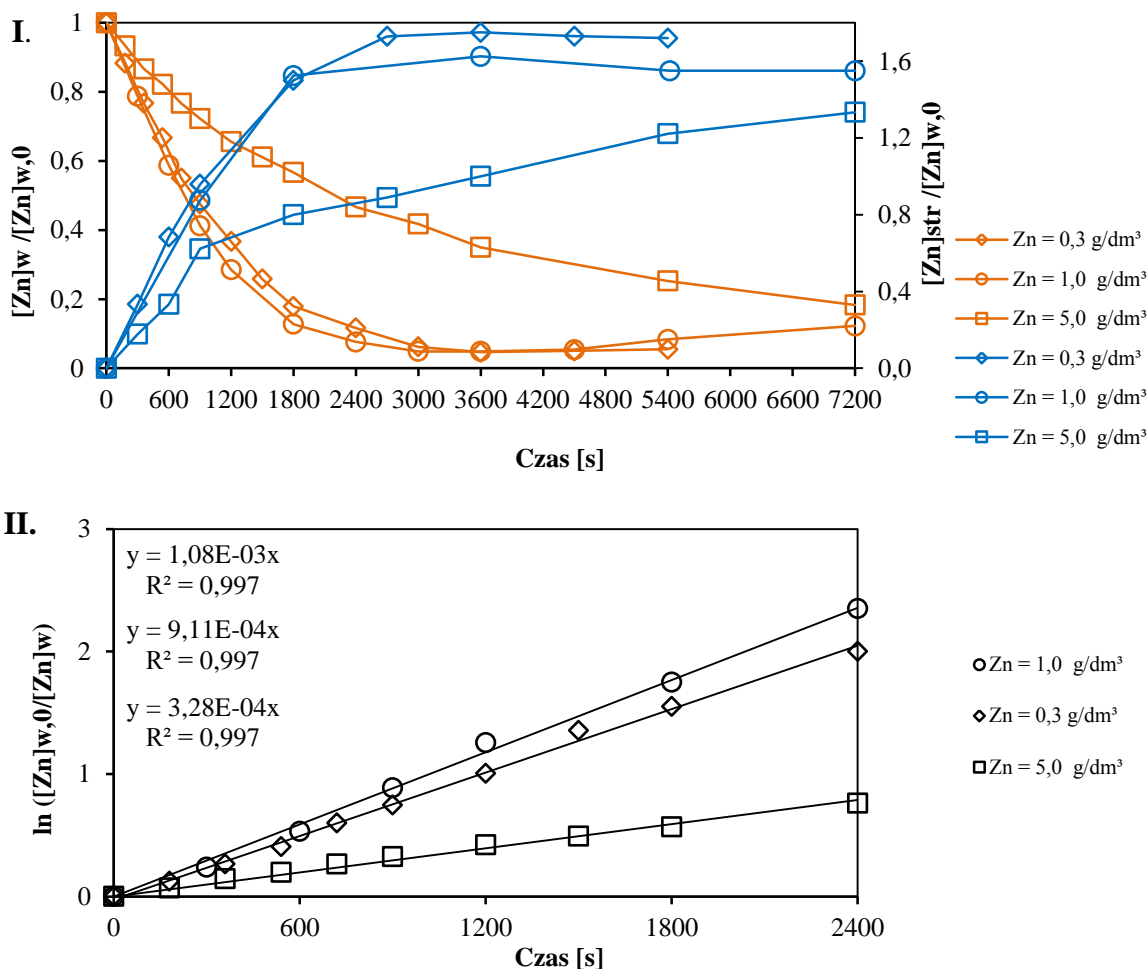
Rys. 81. I. Profil stężeń jonów Zn(II) w procesie ekstrakcji PEHFSD z użyciem EH-4-IA; $[L] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Zn(II)}] = 1 \text{ g/dm}^3$, $[\text{HCl}] = [\text{NaCl}] = 1 \text{ mol/dm}^3$; II. Logarytm zmiennego stężenia w czasie, $Q_w = 320 \text{ cm}^3/\text{min}$

Uzyskane wyniki wskazują, że czasem potrzebnym do usunięcia 50% jonów Zn(II) z fazy zasilającej jest 15 minut. Na ich podstawie wyznaczono również współczynnik przenikania masy K_p , który wynosił $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$. Wyznaczony analitycznie ubytek jonów cynku(II)

w fazie zasilającej wynosił 95%, natomiast jego odzysk przy zastosowaniu zaproponowanej fazy odbierającej osiągnął 81%. Ponieważ wyniki okazały się być obiecujące, związek EH-4-IA poddano dalszym badaniom w układzie pseudoemulsyjnym.

Wpływ stężenia metalu na odzysk jonów Zn(II)

Kolejnym krokiem było określenie wpływu stężenia jonów cynku(II) na odzysk tego metalu z roztworu wodnego. Stężenie jonów Zn(II) wynosiło 0,3, 1 lub 5 g/dm³. Stężenie HCl oraz NaCl wynosiło 1 mol/dm³. Fazę organiczną stanowił roztwór związku EH-4-IA o stężeniu 0,1 mol/dm³ przygotowany z użyciem mieszaniny toluenu z 10% (v/v) udziałem dekan-1-olu. Fazę odbierającą stanowił 1% wodny roztwór Na₂SO₄. Proces prowadzono 90 (dla 0,3 g/dm³ Zn(II)) lub 120 minut (dla 1 i 5 g/dm³ Zn(II)), a uzyskane wyniki zestawiono na rysunku 82.



Rys. 82. Wpływ stężenia jonów Zn(II) w nadawie na ich transport; I. Profil stężeń jonów Zn(II) w procesie PEHFS z użyciem EH-4-IA; [L] = 0,1 mol/dm³, [Zn(II)] = 0,3 – 5,0 g/dm³, [HCl] = [NaCl] = 1 mol/dm³; II. Logarytm zmiennego stężenia w czasie, $Q_w = 320 \text{ cm}^3/\text{min}$

W przypadku roztworu zawierającego 1 g/dm^3 jonów Zn(II) wykazano, że maksymalną ekstrakcję oraz reekstrakcję uzyskuje się w czasie 1 godziny trwania procesu. Dalsze wydłużanie czasu kontaktu faz w module spowodowało stopniowe pogorszenie się wydajności procesu, jak również niewielki spadek wydajności reekstrakcji. Współczynnik przenikania masy K_p wyznaczony dla tego procesu wynosił $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$.

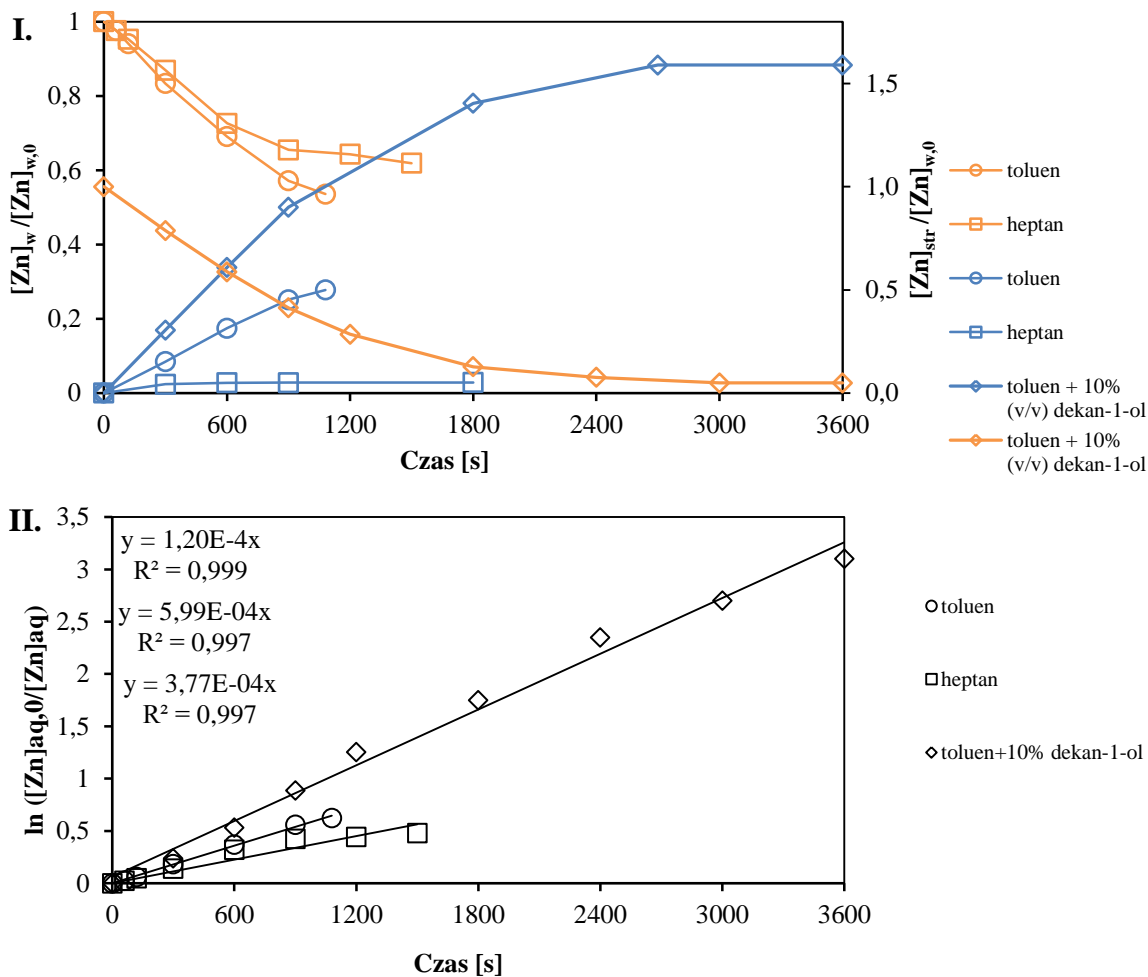
Z kolei dla roztworu zawierającego $0,3 \text{ g/dm}^3$ jonów Zn(II) proces prowadzono w czasie 1 godziny i 30 minut. Ekstrakcja zachodziła wolniej niż w przypadku roztworu zawierającego 1 g/dm^3 jonów cynku(II). Przeprowadzona analiza wykazała, że po upływie godziny z fazy wodnej usunięto 95% jonów Zn(II) , natomiast do fazy odbierającej przeszło 87,5% tychże jonów. Wydłużenie czasu procesu do 90 minut spowodowało nieznaczne pogorszenie wyników ekstrakcji. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczony został również współczynnik przenikania masy K_p , który potwierdza nieznacznie gorszy transport jonów Zn(II) w przypadku tego procesu ($K_p = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$).

Najmniej korzystną kinetyką procesu charakteryzowała się ekstrakcja z roztworu zawierającego 5 g/dm^3 jonów Zn(II) . Ekstrakcję 50% jonów Zn(II) uzyskano dopiero po upływie 25 minut (dla porównania: 15 min dla 1 i $0,3 \text{ g/dm}^3$ Zn(II)). Proces ten prowadzono 2 godziny uzyskując wydajność 82% dla ekstrakcji oraz 67% dla reekstrakcji. Wyznaczony współczynnik K_p był najniższy spośród rozpatrywanych układów i wynosił $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$.

Analiza wyników wskazuje, że wydajność procesu ściśle zależy od stężenia jonów cynku(II) w fazie zasilającej, co wynika z limitujących zdolności ekstrahenta do tworzenia związków kompleksowych z jonami cynku(II).

Wpływ rozpuszczalnika organicznego na odzysk jonów Zn(II)

Dla roztworu nadawy zawierającego 1 g/dm^3 jonów Zn(II) przeprowadzono badanie wpływu rozpuszczalnika organicznego na transport jonów Zn(II) w module hollow fiber (Rys. 83). Fazę organiczną o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ekstrahenta sporządzono przy użyciu toluenu, heptanu, mieszaniny toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu oraz mieszaniny heptanu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Faza wodna zawierała ponadto 1 mol/dm^3 NaCl oraz 1 mol/dm^3 HCl , a fazę odbierającą stanowił 1% wodny roztwór Na_2SO_4 .



Rys. 83. Wpływ rozpuszczalnika na transport jonów Zn(II); I. Zmiana profilu stężeń jonów Zn(II) w zależności od czasu prowadzenia procesu PEHFS z użyciem EH-4-IA; $[L] = 0,1 \text{ mol/dm}^3$, $[Zn(II)] = 1 \text{ g/dm}^3$, $[HCl] = [NaCl] = 1 \text{ mol/dm}^3$; II. Logarytm ze zmiany profilu stężeń w zależności od czasu, $Q_w = 320 \text{ cm}^3/\text{min}$

Dla związku EH-4-IA rozpuszczonego w toluenie z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu w ciągu 60 minut procesu uzyskano 95% ekstrakcji jonów Zn(II) i reekstrakcję na poziomie 81%. Posługując się uzyskanymi wynikami obliczono również współczynnik przenikania masy K_p , który wynosił $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$. Dla porównania, wartości współczynników K_p obliczone dla innych ekstrahentów pirydynowych mieszczą się w zakresach $2,5 \cdot 10^{-7}$ – $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ [145] oraz $2,5 \cdot 10^{-7}$ – $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ [146].

W przypadku związku rozpuszczonego w toluenie wyznaczony współczynnik przenikania masy K_p wynosił $4,4 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$. Po 18 minutach prowadzenia procesu ekstrakcja jonów Zn(II) wynosiła 46%, natomiast reekstrakcja zaledwie 25%. Z powodu niskiej wydajności ekstrakcji i reekstrakcji procesu, został on przerwany po 18 minutach trwania. Dla związku rozpuszczonego w heptanie po 25 minutach prowadzenia procesu ekstrakcja wynosiła 38%,

reekstrakcja 3% a obliczony współczynnik K_p wynosił $3,1 \cdot 10^{-7}$ m/s. Z kolei zastosowanie mieszaniny heptanu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu przyczyniło się do wytrącenia kompleksu metal-ligand, co uniemożliwiło przeprowadzenie procesu w module hollow fiber. Przeprowadzone badania potwierdziły korelację pomiędzy zastosowanym rozpuszczalnikiem a wydajnością procesu PEHSD. Rozpuszczalnikiem pozwalającym na osiągnięcie najwyższej wydajności był toluen z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Taki rezultat badań stanowi potwierdzenie wyników uzyskanych dla związku EH-4-IA w badaniach ekstrakcyjnych.

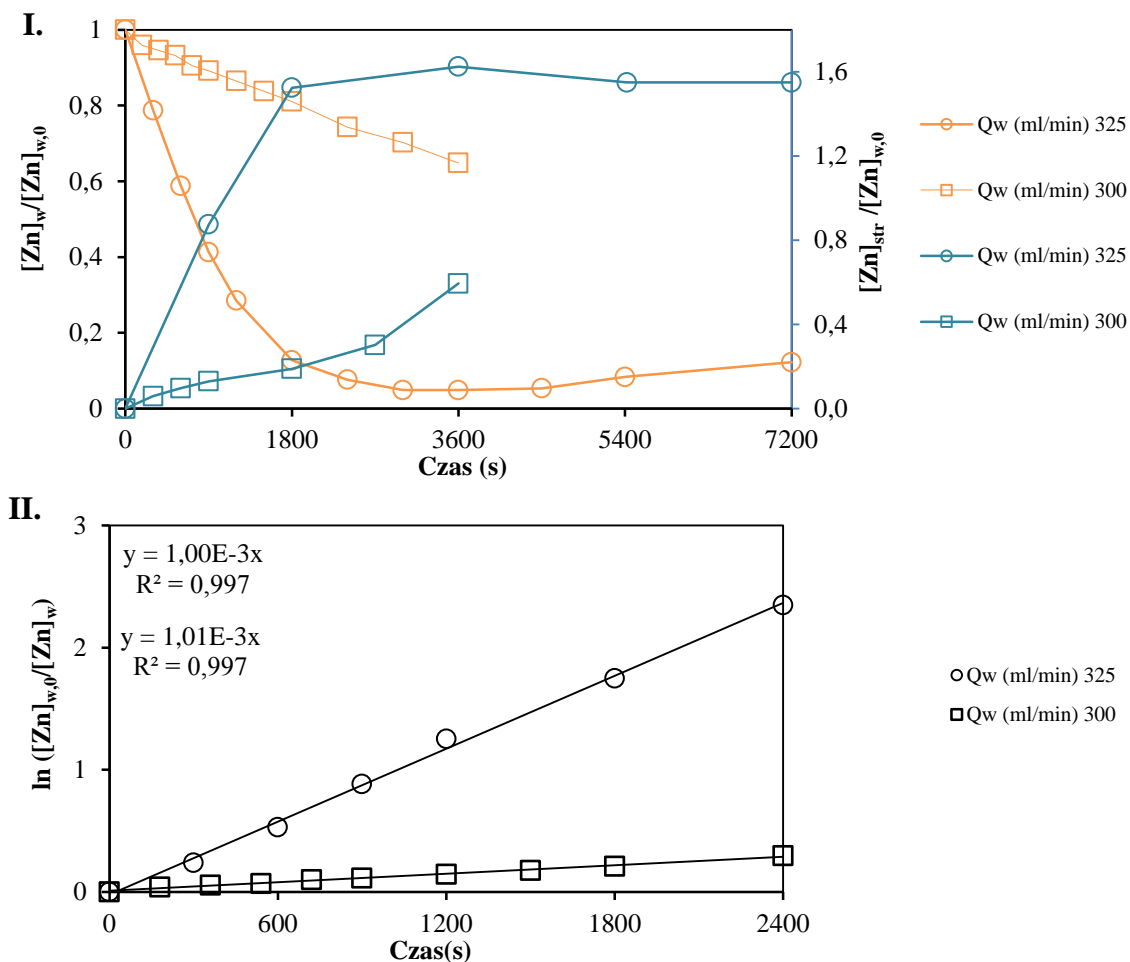
Wpływ natężenia przepływu faz na odzysk jonów Zn(II)

Dla związku EH-4-IA rozpuszczonego w mieszaninie toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu zbadano wpływ natężenia przepływu faz na odzysk jonów Zn(II). Stężenie ekstrahenta w fazie organicznej wynosiło $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Faza wodna zawierała 1 g/dm^3 jonów Zn(II), 1 mol/dm^3 HCl oraz 1 mol/dm^3 NaCl, natomiast fazę odbierającą stanowił 1% wodny roztwór Na_2SO_4 . W badaniu zastosowane zostały następujące warianty szybkości przepływu faz:

- A.** $245 \text{ cm}^3/\text{min}$ pseudoemulsji, przy natężeniu przepływu nadawy $Q_w = 300$ lub $325 \text{ cm}^3/\text{min}$;
- B.** $285 \text{ cm}^3/\text{min}$ pseudoemulsji, przy natężeniu przepływu nadawy $Q_w = 280$ lub $300 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Zestawienie wariantów A przedstawiono na rysunku 84.

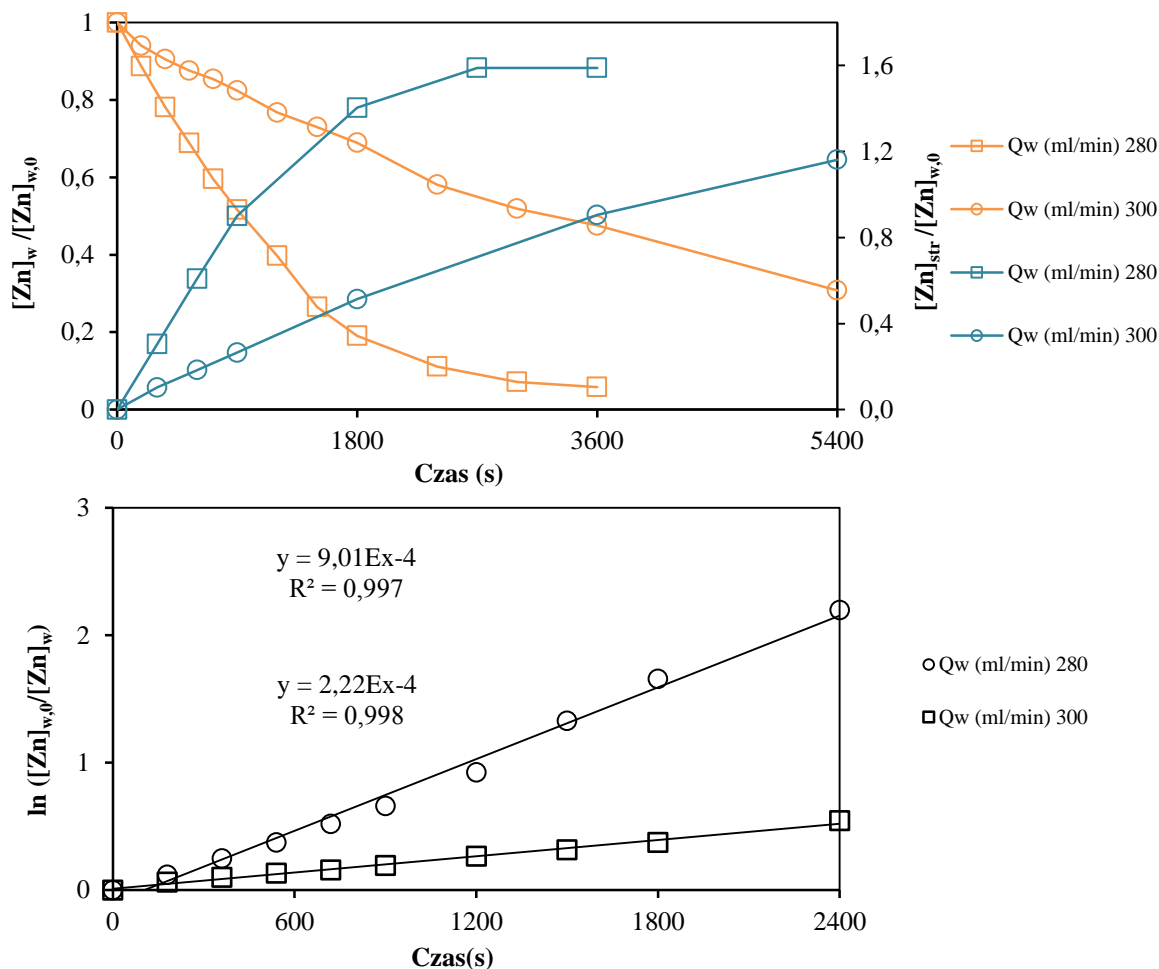
W przypadku, gdy natężenie przepływu nadawy wynosiło $325 \text{ cm}^3/\text{min}$, maksymalną ekstrakcję jonów cynku (95%) uzyskano w czasie 60 minut. Wydłużenie czasu kontaktu faz spowodowało nieznaczny spadek procentu ekstrakcji. Reekstrakcja wynosiła 81%, natomiast obliczony współczynnik K_p był równy $7,5 \cdot 10^{-7}$ m/s. Redukcja natężenia przepływu nadawy do $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ spowodowała spadek ekstrakcji jonów cynku (maksymalnie 35% w czasie 60 minut trwania procesu). Reekstrakcja wynosiła w tym przypadku 30%, a współczynnik K_p wynosił $8,7 \cdot 10^{-8}$ m/s.



Rys. 84. Wpływ szybkości przepływu faz na transport jonów Zn(II); I. Profil stężeń jonów Zn(II) w procesie ekstrakcji PEHFSD z użyciem EH-4-IA; [L] = 0,1 mol/dm³, [Zn(II)] = 1 g/dm³, [HCl] = [NaCl] = 1 mol/dm³; II. Logarytm ze zmiany profilu stężeń w zależności od czasu, Q_w = 300 lub 325 cm³/min, Q_{org+str} = 245 cm³/min

Wyniki uzyskane dla natężenia przepływu pseudoemulsji wynoszącego 285 cm³/min oraz natężenia nadawy wynoszącego 280 lub 300 cm³/min przedstawione zostały na rysunku 85. Gdy natężenie nadawy wynosiło 300 cm³/min, maksymalna ekstrakcja osiągnięta w czasie 90 minut wynosiła 69%. W tym przypadku reekstrakcja jonów Zn(II) wynosiła 58% a współczynnik K_p był równy 1,6·10⁻⁷ m/s. Zmiana natężenia przepływu nadawy na 280 cm³/min spowodowała wzrost ekstrakcji jonów cynku(II) do 94% (w czasie 60 minut), jak również zwiększenie reekstrakcji do 80%. Wyznaczony współczynnik K_p wynosił 5,6·10⁻⁷ m/s.

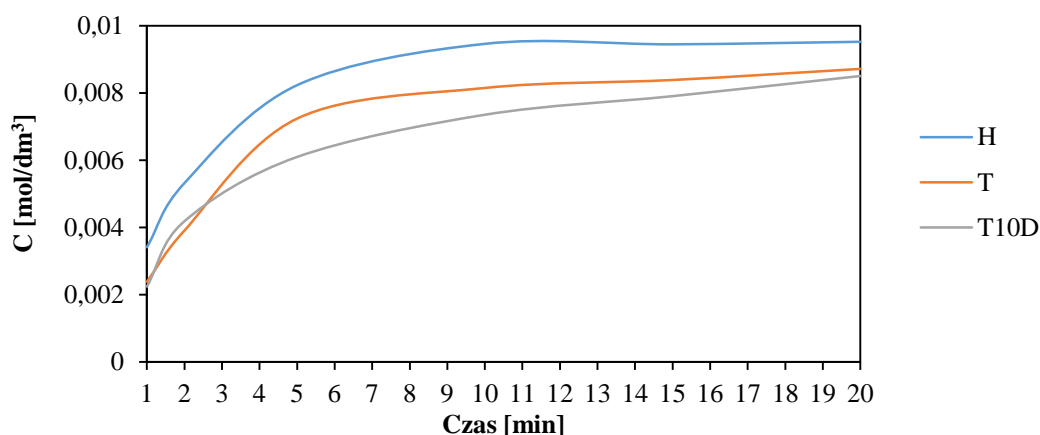
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że odzysk jonów Zn(II) zachodzi najkorzystniej, gdy natężenie przepływu nadawy wynosi 325 cm³/min, natomiast natężenie przepływu fazy pseudoemulsyjnej jest równe 245 cm³/min.



Rys. 85. Wpływ szybkości przepływu faz na transport jonów Zn(II); I. Profil stężeń jonów Zn(II) w procesie ekstrakcji PEHFSD z użyciem EH-4-IA; [L] = 0,1 mol/dm³, [Zn(II)] = 1 g/dm³, [HCl] = [NaCl] = 1 mol/dm³; II. Logarytm ze zmiany profilu stężeń w zależności od czasu, Q_w = 380 lub 300 cm³/min, Q_{org+str} = 285 cm³/min

Badanie ubytku przenośnika z fazy organicznej

W celu określenia strat przenośnika jonów Zn(II) (EH-4-IA) z fazy organicznej podczas procesu PEHFSD pobrane próbki fazy odbierającej poddano analizie spektroskopowej UV-VIS. Badane próbki pochodziły z trzech eksperymentów różniących się rodzajem rozpuszczalnika użytego do sporządzenia fazy organicznej. Stosowanymi rozpuszczalnikami był toluen, heptan lub mieszanina toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Czas prowadzenia procesu, a tym samym okres pobierania próbek, wynosił odpowiednio 20 minut. Na rysunku 86 przedstawiono zależność stężenia ekstrahenta od czasu, wyznaczoną przy długości fali 354 nm.



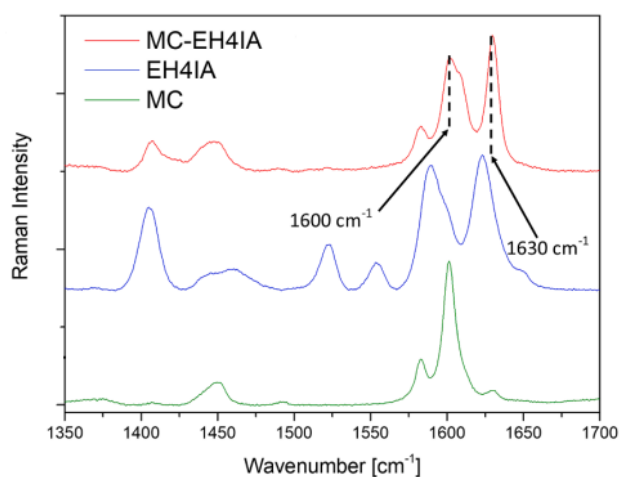
Rys. 86. Zależność stężenia ekstrahenta w fazie odbierającej od czasu trwania procesu przy długości fali 354 dla związku EH-4-IA; H – heptan, T – toluen, T10D – toluen + 10% (v/v) dekan-1-ol

W przypadku heptanu stężenie EH-4-IA w analizowanej próbce fazy odbierającej wzrastało z $3,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ do $9,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Dalsze wydłużanie czasu prowadzenia procesu nie przyczyniło się do wzrostu stężenia ekstrahenta w fazie odbierającej, które oscylowało na stałym poziomie wynoszącym $9,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Dla roztworu toluenowego stężenie EH-4-IA w czasie 1 – 5 minut wzrosło z $2,4 \cdot 10^{-3}$ do $8,1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Stężenia ekstrahenta oznaczone w fazie odbierającej po 20 minutach procesu wynosiło natomiast $8,7 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Najniższe stężenie EH-4-IA w fazie odbierającej wyznaczono dla eksperymentu przeprowadzonego z zastosowaniem mieszaniny toluenu z 10% (v/v) dekan-1-olu. W tym przypadku w czasie 1–5 minut trwania procesu stężenie ekstrahenta w fazie odbierającej wzrastało w zakresie $2,2 \cdot 10^{-3}$ – $7,4 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. Analiza kolejnych próbek wykazała, że maksymalne stężenie przenośnika w fazie odbierającej zostało osiągnięte w czasie 20 minut i wynosiło $8,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

Uzyskane zależności wskazują na przenikanie ekstrahenta EH-4-IA do fazy wodnej (odbierającej) podczas procesu. Świadczy o tym wartość absorbancji wzrastająca w czasie. Niezależnie od rodzaju użytego rozpuszczalnika, największy wzrost stężenia ekstrahenta występuje w czasie pomiędzy 1 a 10 minutą procesu. Uzyskane wyniki wskazują ponadto, że stosowanie heptanu sprzyja transportowi przenośnika do fazy wodnej. Najmniejszy ubytek ekstrahenta z fazy organicznej stwierdzono, stosując mieszaninę toluenu z 10% (v/v) dodatkiem dekan-1-olu.

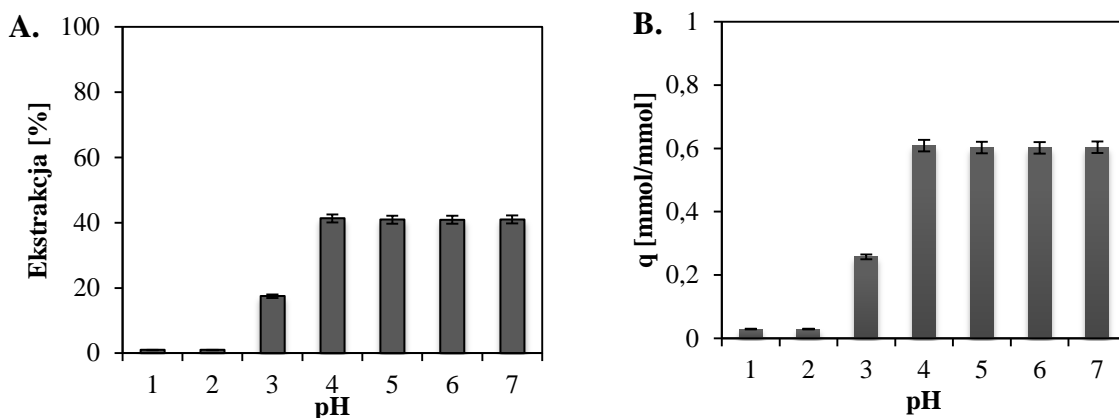
6. Mikroekstrakcja w kapsułkach polimerowych

W wyniku syntezy mikrokapsulek polimerycznych zawierających ekstrahent EH-4-IA otrzymano materiał MC-EH-4-IA [182]. Otrzymany materiał został poddany analizie spektroskopowej w celu stwierdzenia, czy wybrany ekstrahent rzeczywiście znajduje się we wnętrzu mikrokapsułki. W badaniu porównano widmo czystego ekstrahenta, materiału polimerowego nie zawierającego ekstrahenta oraz mikrokapsułki z ekstrahentem we wnętrzu (Rys. 87). W przypadku związku EH-4-IA pasmem charakterystycznym jest sygnał występujący przy 1626 cm^{-1} , odpowiadający drganiom wiązania C=N. Z kolei materiał polimerowy MC charakteryzuje się pasmem występującym przy 1600 cm^{-1} . W materiale MC-EH4IA pasmo od wiązania C=N jest przesunięte na 1630 cm^{-1} , natomiast intensywność pasma charakterystycznego dla MC maleje.



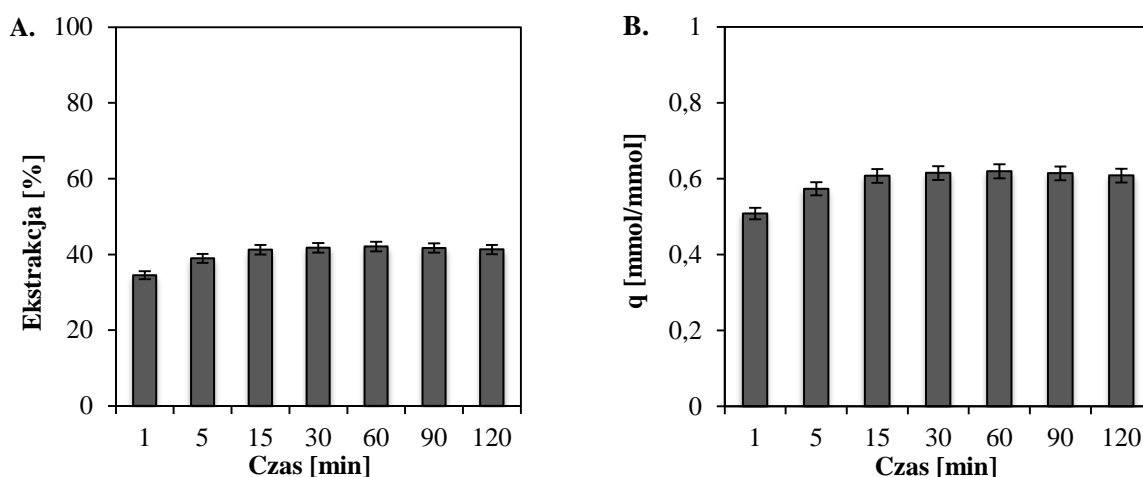
Rys. 87. Porównanie widm Ramana dla mikrokapsulek niezawierających ekstrahenta (MC), dla mikrokapsulek zawierających ekstrahent (MC-EH4IA) oraz dla samego ekstrahenta (EH4IA)

Uzyskany materiał polimerowy poddany został następnie badaniom mikroekstrakcyjnym względem jonów Zn(II). W pierwszej kolejności sprawdzono wpływ pH roztworu wodnego na efektywność ekstrakcji jonów cynku(II) (Rys. 87). Do badania zastosowano roztwór wodny o pH = 5 i stężeniu jonów Zn(II) = 50 mg/dm^3 . Badanie prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 25°C .



Rys. 87. Zależność procentu mikroekstrakcji (A) i współczynnika q (B) od pH roztworu; pH = 1-7; $[Zn(II)] = 50\text{mg/dm}^3$; $t = 120\text{ min}$; $T = 25^\circ\text{C}$

Wytrząsanie MC-EH-4-IA z roztworem wodnym zawierającym jony $Zn(II)$ o stężeniu 50 mg/dm^3 pozwoliło wyekstrahować maksymalnie $0,6\text{ mmola}$ jonów metalu na 1 mmol ekstrahenta. Taki wynik uzyskano, gdy pH roztworu wodnego wynosiło $4 - 7$ i odpowiadał on ekstrakcji 41% jonów $Zn(II)$. Obniżenie pH do 3 spowodowało spadek q do $0,25\text{ mmol}$ na 1 mmol EH-4-IA, a poniżej $pH = 3$ wartość q wynosiła mniej niż $0,03\text{ mmol/mmol}$. Jest to równoznaczne ze spadkiem ekstrakcji do 17 , a następnie do 1% . Kolejnym kluczowym parametrem, którego wpływ zbadano, był czas wytrząsania na wydajność mikroekstrakcji (Rys. 88). W badaniu zastosowano roztwór wodny zawierający 50 mg/dm^3 jonów $Zn(II)$ ($pH = 5$).

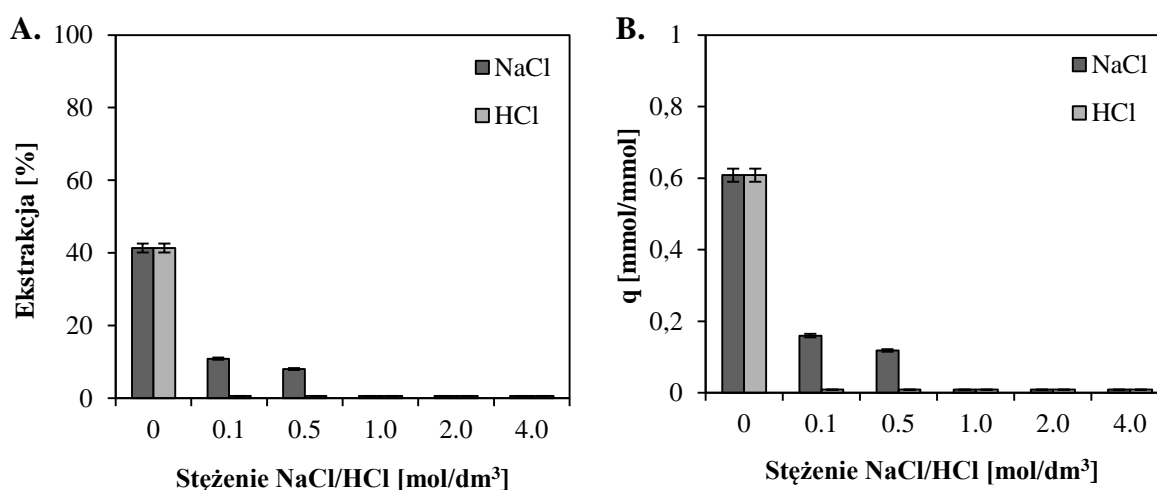


Rys. 88. Zależność procentu mikroekstrakcji (A) oraz współczynnika q (B) od czasu; pH = 5; $[Zn(II)] = 50\text{mg/dm}^3$; $t = 1 - 120\text{ min}$; $T = 25^\circ\text{C}$

Uzyskane dane wskazują, że już po minucie wytrząsania osiągnięto wartość $q = 0,5$ mmol/mmol (35% mikroekstrakcji). Wydłużenie czasu kontaktu do 15 minut pozwoliło na osiągnięcie maksymalnej wartości q wynoszącej 0,6 mmola jonów Zn(II) na 1 mmol EH-4-IA (41% mikroekstrakcji). Wartość ta utrzymywała się pomimo wydłużenia czasu mikroekstrakcji do 120 minut.

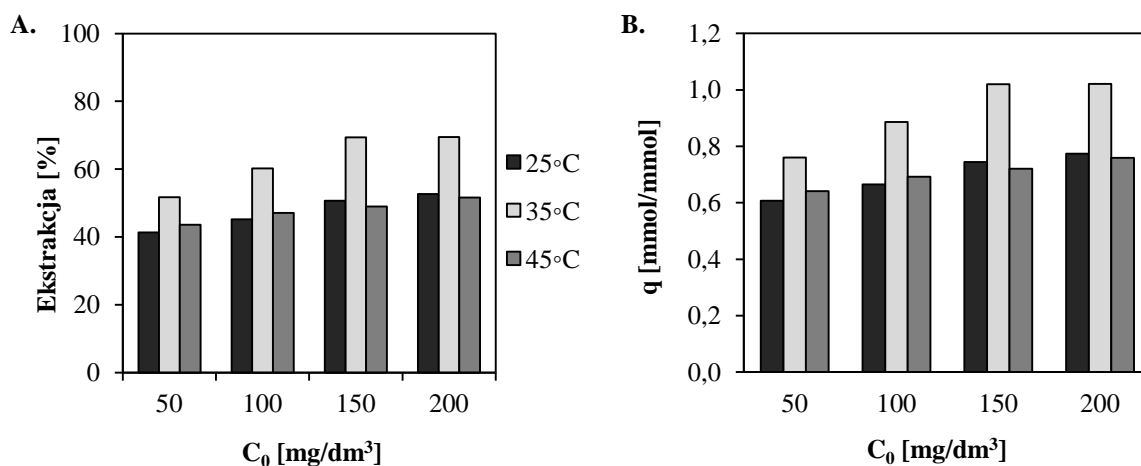
W następnym kroku zbadano wpływ stężenia NaCl oraz HCl na wydajność mikroekstrakcji (Rys. 89). W tym celu sporządzono serię roztworów zawierających od 0 do 4 mol/dm³ NaCl lub HCl oraz 50 mg/dm³ jonów Zn(II). Proces prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 25°C i przy pH = 5.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wydajność mikroekstrakcji na materiale MC-EH-4-IA zależy od stężenia jonów chlorkowych w roztworze wodnym. Dla roztworu nie zawierającego dodatku soli ani kwasu wartość q wynosiła 0,6 mmola jonów Zn(II) na 1 mmol EH-4-IA. Dodatek 0,1 mol/dm³ NaCl spowodował spadek wartości q do 0,16 mmol/mmol. Gdy stężenie NaCl wynosiło 1 mol/dm³ i więcej, q było równe 0,01 mmol/mmol. Procentowo odpowiada to spadkowi mikroekstrakcji jonów Zn(II) z 41 do 0,6%. Z kolei w zakresie stężeń HCl 0,1 – 4 mol/dm³ q wynosiło 0,01 mmol/mmol, co odpowiadało mikroekstrakcji poniżej 1% jonów cynku(II).



Rys. 89. Zależność procentu mikroekstrakcji (A) oraz współczynnika q (B) od stężenia NaCl/HCl; [NaCl] = [HCl] = 0 - 4 mol/dm³; pH = 5; [Zn(II)] = 50mg/dm³; t = 120 min; T = 25°C

W dalszym etapie badań przeprowadzono mikroekstrakcję jonów Zn(II) z roztworów o wzrastającym stężeniu metalu (Rys. 90)



Rys. 90. Zależność procentu mikroekstrakcji (A) oraz współczynnika q (B) oraz od stężenia jonów Zn(II) oraz temperatury, [Zn(II)] = 50 – 200 mg/dm³; T = 25 – 45°C; pH = 5; t = 120 min

Badane roztwory wodne zawierały 50, 100, 150 lub 200 mg/dm³ jonów Zn(II), a ich pH wynosiło 5. Ponadto, badania prowadzono w temperaturze 25°C, 35°C lub 45°C, w celu określenia wpływu temperatury na wydajność mikroekstrakcji.

Stwierdzono, że wzrost stężenia jonów Zn(II) w początkowym roztworze wodnym sprzyja zwiększeniu procentu ekstrakcji oraz współczynnika q . Maksymalną ekstrakcję, wynoszącą 69% ($q = 1,02$ mmol/mmol) uzyskano dla roztworu zawierającego 200 mg/dm³ jonów Zn(II). W przypadku roztworu o stężeniu jonów cynku(II) wynoszącym 50 mg/dm³ było to maksymalnie 52% ($q = 0,76$ mmol/mmol).

Temperaturą najbardziej sprzyjającą mikroekstrakcji jonów Zn(II) okazało się 35°C. W przypadku roztworu zawierającego 200 mg/dm³ jonów Zn(II) uzyskano 53%, 69% oraz 52% mikroekstrakcji, odpowiednio dla temperatury 25°C, 35°C oraz 45°C. Odpowiada to zwiększeniu współczynnika q z 0,77 mmol/mmol (25°C) do 1,02 mmol/mmol (35°C). Spadek wartości q w 45°C (0,76 mmol/mmol) może być spowodowany procesem reekstrakcji indukowanym zwiększoną temperaturą.

VI. Wnioski

Zaplanowana w pracy metodyka badań pozwoliła na zsyntezowanie nowej grupy związków z wydajnością przekraczającą 70%. Struktura i czystość otrzymanych związków została potwierdzona za pomocą metod spektroskopowych (FT-IR; ^1H NMR, ^{13}C NMR; ESI-MS).

Rozpuszczalnikami wybranymi do badań ekstrakcyjnych były mieszaniny toluenu z 10%(v/v) dodatkiem dekan-1-olu lub heptanu z 10%(v/v) dodatkiem dekan-1-olu. Umożliwiały one dobrą rozpuszczalność badanego ekstrahenta jak i jego kompleksów z metalem oraz krótki czas rozdziału faz wodnej i organicznej po zakończonym wytrząsaniu.

Zgodnie z uzyskanymi wynikami badań ekstrakcyjnych najbardziej efektywnym ekstrahentem okazał się O-2-IA, o pojemności ekstrakcyjnej 1,8 mola Cu(II) na 1 mol ekstrahenta. W przypadku jonów Zn(II) związkiem o największej pojemności ekstrakcyjnej był EH-4-IA, dla którego uzyskano 0,6 Zn(II)/1 mol ekstrahenta).

Czasem potrzebnym do osiągnięcia równowagi ekstrakcji było 5 (ekstrakcja Cu(II) związkami O-2-IA, O-3-IA oraz Fe(III) związkami EH-3-IA, EH-4-IA), 15 (ekstrakcja Zn(II) związkami D-4-IA, O-4-IA) oraz 30 minut. Czasem wytrząsania zastosowanym w badaniach równowagowych było 30 minut.

Stwierdzono, że w przypadku ekstrakcji jonów cynku(II) najlepszymi właściwościami ekstrakcyjnymi wykazują się związki podstawione w pozycji 4 pierścienia pirydynowego: D-4-IA, O-4-IA oraz EH-4-IA. Z kolei w przypadku jonów Cu(II) były to związki z łańcuchem oktylowym: O-2-IA i O-3-IA oraz dodatkowo EH-4-IA.

Zarówno w przypadku jonów Zn(II) jak Cu(II) zaobserwowano wyraźny wpływ stężenia jonów chlorkowych na efektywność procesu ekstrakcji. Maksymalny odzysk jonów metali obserwowano przy stężeniu jonów chlorkowych równym 4 mol/dm^3 . Dotyczyło to ekstrakcji z roztworów chlorkowo-azotanowych oraz chlorkowych. Ponadto, wzrost stężenia HCl w roztworze wodnym również powodował wzrost ekstrakcji badanych jonów metali.

Zarówno analiza graficzna jak i analiza elementarna potwierdzają przenoszenie ekstrahowanych jonów metali do fazy organicznej w postaci anionowych chlorokompleksów: ZnCl_3^- i ZnCl_4^{2-} oraz CuCl_4^{2-} . Analiza graficzna zależności logarytmicznego współczynnika podziału i stężenia ekstrahenta oraz jonów chlorkowych, poparta wynikami analizy elementarnej, wykazały, że za transport jonów metali odpowiada mechanizm solwatacyjny,

a tworzące się związki kompleksowe mają postać: $ZnCl_3H(EH-4-IA)_2$, $ZnCl_2(D-4-IA)_2$, $ZnCl_2(O-4-IA)_2$, $CuCl_2(EH-4-IA)_2$, $CuCl_2(O-2-IA)_2$, $CuCl_4H_3(O-2-IA)_2$, $FeCl_3(EH-4-IA)_2$.

Proces reekstrakcji jonów Zn(II), Cu(II) i Fe(III) prowadzono dwuetapowo, co świadczy o trwałości tworzących się podczas ekstrakcji kompleksów metal-ligand. Najbardziej uniwersalną fazą odbierającą był 5% roztwór Na_2SO_4 , pozwalający na odzysk 83% jonów Fe(III) i do 100% jonów Zn(II) i Cu(II).

Badania nad selektywną ekstrakcją wskazują, że zastosowanie związku EH-4-IA pozwala na rozdział jonów Zn(II) przy współobecności jonów Fe(III) w roztworze wodnym, jednakże warunkiem koniecznym jest stężenie HCl wynoszące 4-6 mol/dm³.

Badania prowadzone w układzie membranowym HF pozwoliły stwierdzić, że związek EH-4-IA ekstrahuje 95% jonów cynku(II) z fazy zasilającej o początkowym stężeniu $[Zn(II)] = 1 \text{ g/dm}^3$ w czasie 60 minut. Ponadto zastosowanie 1% Na_2SO_4 jako fazy odbierającej umożliwiło odzysk 81% jonów cynku(II). Mimo tak obiecujących wyników, wyznaczony współczynnik przenikania masy K_p wynosił jedynie $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$. Taki wynik nie pozwala na uznanie związku EH-4-IA za efektywny przenośnik jonów Zn(II) w układzie HF.

Wyniki badań uzyskane w trakcie mikroekstrakcji w kapsułkach polimerowych wskazują, że materiał MC-EH-4-IA absorbuje maksymalnie 69% jonów Zn(II) z roztworu wodnego ($[Zn(II)] = 200 \text{ mg/dm}^3$) w temperaturze 35 °C, w zakresie pH od 4 do 7. Czasem potrzebnym do zajścia maksymalnej ekstrakcji jest 15 minut. Stwierdzono również, że procent ekstrahowanych jonów wzrasta wraz ze wzrostem stężenia jonów metalu w początkowej fazie wodnej. Badania prowadzone w temperaturze 25 °C charakteryzują się mniejszą efektywnością (maksymalnie 53% ekstrakcji) niż te prowadzone w 35 °C. Z kolei podwyższenie temperatury do 45 °C sprzyja procesom desorpcji i osiągnięta ekstrakcja nie przekracza 52%.

VII. Literatura

1. S. Wołkowicz, T. Smakowski i S. Speczik, Rudy metali: Rudy cynku i ołowiu, *Bilans perspektywicznych zasobów kopalin Polski wg stanu na 31 XII 2009 r.*, I red., Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny, 94-105, 2011.
2. F. Habashi, Primary metals: Zinc, *Handbook of Extractive Metallurgy*, tom II, Weinheim, Wiley-VCH, 641-683, 1997.
3. T. Możaryn, M. Wójtowicz i A. Strąg, Korozja i zabezpieczanie konstrukcji stalowych. Część II – Zabezpieczanie przeciwkorozyjne, *Przegląd Budowlany*, 7-8, 60-66, 2016.
4. M. De Liedekerke, Zinc Oxide (Zinc White), *Pigments, Inorganic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, 56-60, 2006.
5. A. Moustaghfir, A. Rivaton, B. Mailhot i M. Jacquet, Sputtered zinc oxide coatings: Structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate, *Surface and Coatings Technology*, 642-645, 2004.
6. Z. Górny i J. Sobczak, Cynk i jego mstopy odlewnicze, *Nowoczesne tworzywa odlewnicze na bazie metali nieżelaznych*, Kraków, ZA-PIS, 302-310, 2005.
7. J. Kopcewicz i S. Lewak, Rola składników mineralnych w roślinie, *Fizjologia roślin*, Warszawa, PWN, 228-245, 1998.
8. A. Ociepa-Kubicka i E. Ociepa, Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15 (2), 169-180, 2012.
9. G. Dziubanek, R. Baranowska i K. Oleksiuk, Metale ciężkie w glebach Górnego Śląska - problem przeszłości czy aktualne zagrożenie?, *Journal of Ecology and Health*, 16 (4), 169-176, 2012.
10. Z. Romanowska-Duda, Metale ciężkie jako specyficzne zanieczyszczenia środowiska wodnego, *Centrum Badań i Innowacji Pro-Akademia*, 1-18, 2015.
11. A. Kabata-Pendias i H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Warszawa: PWN, 111-112, 1999.
12. K. Kłotało i B. Oleksiak, Płatkowe powłoki cynkowe na podłożach stalowych, *Zarządzanie Przedsiębiorstwem*, 23, 23-28, 2020.
13. P.G.Rahrig, Powder coating over hot-dipped galvanized steel, *Powder coating and galvanizing*, 24-29, 2004.
14. K. Blaskova, J. Trpcevska i M. Dorkova, Characterization of the Hard Zinc Originated from the Hot-Dip Galvanizing, *The Holistic Approach to Environment*, 8, 107-113, 2018.
15. J. Trpčevská, B. Hořková, J. Briančin, K. Korálová i J. Pirošková, The pyrometallurgical recovery of zinc from the coarse-grained fraction, *International Journal of Mineral Processing*, 143, 25-33, 2015.
16. E. Rudnik, G. Włoch i L. Szatan, Preliminary investigation on leaching behavior of zinc ash, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2 (63), 801-807, 2018.
17. A. Boricha i Z. Murthy, Preparation, characterization and performance of nanofiltration membranes for the treatment of electroplating industry effluent, *Separation and Purification Technology*, 65, 282-289, 2009.

18. D. De Mer, R. Gnier, I. Subra, B. Sutter, M. Lecler i Y. Morele, Ultrafine Particles Emitted by Flame and Electric Arc Guns for Thermal Spraying of Metals, *Annals of Occupational Hygiene*, 54 (6), 607-614, 2010.
19. T. Stefanowicz, Odzysk cynku z odpadów, *Otrzymywanie i odzysk metali oraz innych surowców ze ścieków i odpadów pogalwanicznych*, Poznań, Politechnika Poznańska, 168-177, 1992.
20. J. Machado, F. A. Brehm, C. A. Mendes Moraes, C. A. Santos i J. B. Faria Vilela, Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials*, 952-953, 2006.
21. P. Ostrowska i K. Mierzwa, Odzysk cynku z wybranych odpadów hutniczych, *Hutnik - Wiadomości Hutnicze*, 7, 369-373, 2007.
22. G. Diaz i D. Martin, Modified Zincex Process: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment, *Resources, Conservation and Recycling*, 10, 43-57, 1994.
23. M. Maccagni i M. Olper, From C.Z.O. to zinc cathode without any pretreatment. The Ezinex process, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 85-98, 2008.
24. M. Maccagni, INDUTECH/EZINEX Integrate Process on Secondary Zinc-Bearing Materials, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2, 133-140, 2016.
25. M. Bernasowski, A. Klimczyk, R. Stachura, Overview of Zinc Production in Imperial Smelting Process, *Iron And Steelmaking*, Conference Paper, Horní Bečva, Česká republika, 2017.
26. Izba Gospodarcza Metali Nieżelaznych i Recyklingu: <http://www.igmnir.pl/zlom-odpady-metali-niezelaznych/cynku>. [Data uzyskania dostępu: 2019 07 30].
27. G. Meylan i B. Reck, The anthropogenic cycle of zinc: Status quo and perspectives, *Resources, Conservation and Recycling*, 123, 1-10, 2016.
28. M. Abdel-latif, Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviroplas process, *Mineral Engineering*, 15, 945-952, 2002.
29. J. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh i M. C. Nicholls, Handbook of mineralogy. Borates, carbonates, sulfates, Mineralogical Society of America, tom V, 2003.
30. P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, I. Wojciechowska, Selective copper extraction from sulphate media with N,N-dihexyl-N''-hydroxypyridine-carboximidamides as extractants, *Separation and Purification Technology*, 201, 186-192, 2018.
31. KGHM Polska Miedź Strona Korporacyjna: <https://kghm.com/pl/o-nas/nasza-branza/rynek-miedzi>. [Data uzyskania dostępu: 30 07 2019].
32. Technical Report on the copper-silver production operations of KGHM Polska Miedź S.A. in the Legnica-Głogów Copper Belt area of southwestern Poland, 2013.
33. A. Jakubiak, J. Szymanowski, Rozwój metod ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych, *Fizykochemiczne Problemy Metalurgii*, 28, 113-123, 1994.
34. Europejski Instytut Miedzi Copper Alliance, <https://copperalliance.pl/baza-wiedzy/edukacja/wydobycie-otrzymywanie-miedzi-z-rud-rudy-tlenkowe/>. [Data uzyskania dostępu: 2020 01 13]
35. Europejski Instytut Miedzi Copper Alliance, <https://copperalliance.pl/o-miedzi/zastosowania/>. [Data uzyskania dostępu: 2020 01 13]

36. J. David, Metallurgy, Alloys and Applications, w *Copper and copper alloys*, ASM International, 3-52, 2001.
37. H. Wang, Z. Shuhao, B. Li, D. Pan, Y. Wu i T. Zuo, Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review, *Resources, Conservation & Recycling*, 126, 209-218, 2017.
38. T. Havlik, M. Petranikova, D. Orac, A. Miskufova, F. Kukurugya i Z. Takacova, Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 866-873, 2010.
39. T. Keskitalo, J. Tanskanen i T. Kuokkanen, Analysis of key patents of the regeneration of acidic cupric chloride etchant waste and tin stripping waste, *Resources, Conservation and Recycling*, 217-243, 2007.
40. A. Kumari, M. K. Jha i R. P. Singh, Recovery of metals pyrolysed PCBs by hydrometallurgical techniques, *Hydrometallurgy*, 165, 97-105, 2016.
41. I. Wojciechowska, P. Aksamitowski i K. Wieszczycka, Płytki obwodów drukowanych - od gramofonów po loty w kosmos, *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Nauki techniczne i inżynieryjne Część II*, Poznań, Młodzi Naukowcy, 132-138, 2018.
42. O. Cakir, Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant, *Journal of Materials Processing Technology*, 175, 63-68, 2006.
43. M. Yu, X. Zeng, S. Qingbin, L. Liu i J. Li, Examining regeneration technologies for etching solutions: a critical analysis of the characteristics and potentials, *Journal of Cleaner Production*, 113, 973-980, 2016.
44. D. Panyas, I. Giannopoulou i I. Paspaliaris, Copper electrowinning from ammonical etching effluents of printed circuit boards industry, 7th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, Cagliari, 1137-1142, 2002.
45. O. Hyvärinen i M. Hämäläinen, Method of producing copper in hydrometallurgical process. United States Patent 6,007, 600, 1999.
46. J. Lu i D. Dreisinger, Solvent extraction of copper from chloride solution II: Cuprous oxidation by oxygen coupled with simultaneous cupric solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 138, 48-53, 2013.
47. H. Watling, Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options, *Hydrometallurgy*, 146, 96-110, 2014.
48. I. Wojciechowska, K. Wieszczycka, P. Aksamitowski, A. Wojciechowska, Copper recovery from chloride solutions using liquid extraction with pyridinecarboximidamides as extractants, *Separation and Purification Technology*, 187, 319-326, 2017.
49. M. Hämäläinen i O. Hyvärinen, HydroCopper(TM) - a new technology producing copper directly from concentrate, *Hydrometallurgy*, 77, 61-65, 2005.
50. A. Borowiak-Resterna i J. Szymanowski, Extractants for copper recovery from chloride solutions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 246, 657-663, 2000.
51. T. Chen i L. Cabri, Mineralogical overview of iron control in hydrometallurgical processing, *Iron Control in Hydrometallurgy*, Toronto, 19-55, 1996.

52. M. Szuflicki, A. Malon i M. Tymiński, Bilans Zasobów Złóż Kopalin w Polsce wg stanu na 31.12.2017, Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa, 2018.
53. World Steel in Figures: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2019/world-steel-in-figures-2019.html>. [Data uzyskania dostępu: 2019 09 04].
54. Z. Pater, Podstawy metalurgii i odlewnictwa, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2014.
55. D. Burchart-Korol, Środowiskowa ocena technologii hutnictwa żelaza i stali na podstawie LCA, *Mining and Environment*, 3, 5-13, 2010.
56. M. Niesler, Najlepsze dostępne techniki (BAT) Wytyczne dla produkcji żelaza i stali Huty zintegrowane, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2005.
57. M. Madziarz, Recognition formerly exploited polymetallic ore deposits as results of prospecting and mining works after II world war in Sudety mountains, *Mining Science*, 128, 141-167, 2009.
58. G. Leonzio, Recovery of metal sulphates and hydrochloric acid from spent pickling liquors, *Journal of Cleaner Production*, 129, 417-426, 2016.
59. C. J. Brown i D. R. Olsen, Regeneration of hydrochloric acid pickle liquors by crystallization, *Iron control technologies*, Montreal, 2006.
60. A. Agrawal i K. K. Sahu, An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 61-75, 2009.
61. A. Devi, A. Singhal i P. Panzade, A study on treatment methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 1515-1527, 2014.
62. B. Schmidt, R. Wolters, J. Kaplin, T. Schneiker, R. A. Lobo-Recio, F. López, A. López-Delgado i F. J. Alguacil, Rinse water regeneration in stainless steel pickling, *Distillation*, 211, 64-71, 2007.
63. R. M. Machado, M. L. Gameiro, M. J. Rodrigues, M. R. Ismael, M. T. Reis i J. M. Carvalho, Recovery of hydrochloric acid from galvanizing industrial effluents, *Separation Science and Technology*, 52 (8), 1333-1340, 2017.
64. M.B. Mansur, S.D.F.Rocha, F.S. Magalhaes, J.S. Benedetto, Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 669-678, 2008.
65. M. Regel-Rosocka, A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 67-69, 2010.
66. I. Wojciechowska, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, P. Aksamitowski, Ether derivatives – Efficient Fe(III) extractants from HCl solution, *Separation and Purification Technology*, 209, 756-763, 2019
67. F. Łętowski, Metody koncentrowania, oczyszczania i rozdzielania, *Podstawy hydrometalurgii*, Warszawa, WNT, 1975.
68. I. Wojciechowska, K. Wieszczycka i A. Wojciechowska, Hydrometalurgiczne metody pozyskiwania metali ze złóż naturalnych, *Puzzel 2016 V Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych*, Wrocław, 2016.

69. <https://www.thebalancesmb.com/sustainability-4161351>; R. Leblanc, The balance - small business [Dostęp online: 2019 07 05].
70. M. Regel-Rosocka, Electronic wastes, *Physical Sciences Reviews*, 5 (3), 2018.
71. B. Scrosati, J. Garche i Y. Sun, Recycling lithium batteries, *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*, Woodhead Publishing Series in Energy, 503-516. 2015.
72. Z. Chen, X. Wang, Q. Ge i G. Guo, Iron oxide red wastewater treatment and recycling of iron-containing sludge, *Journal of Cleaner Production*, 87, 558-566, 2015.
73. A. Cybulski, R. Prajsnar, S. Kulawik, Rozwiązania techniczno-technologiczne w pirometalurgii cynku i ołowiu na świecie, *Rudy i metale nieżelazne*, 63 (6), 19-27, 2018.
74. B. Mishra, Cobalt and Nickel Production, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, II red., Elsevier, 1288-1294, 2001.
75. D. Dreisinger, Hydrometallurgical process development for complex ores and concentrates, *Hydrometallurgy Conference*, 2009.
76. T. Chmielewski, Ługowanie metali z rud, koncentratów, półproduktów i odpadów, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30, 217-231, 1996.
77. M. Cox, Solvent Extraction Principles and Practice, II red., New York: Marcel Dekker Inc., 2005.
78. C. K. Gupta i T. K. Mukherjee, Hydrometallurgy in Extraction Processes, tom I, Boston: CRC Pres, 1990.
79. P. Stepnowski, E. Synak, B. Szafranek i Z. Kaczyński, Techniki separacyjne, Gdańsk: Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, 2010.
80. V. S. Kislik, Solvent extraction: classical and novel approaches, I red., Elsevier, 2012.
81. T.H. Lo, M.H.I. Baird, C. Hanson, Handbook of solvent extraction, John Wiley, 1983.
82. S.R. Cooper, Crown compounds, toward future applications, New York: VCH, 1992.
83. T.T. Wang, C.C. Cuo, Solubility, conductance, association and partition of some quaternary ammonium salts in organic solvent/water systems, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 34(2), 187-199, 2003.
84. U. Olsher, M. G. Hankins, Y. D. Kim, R. A. Bartsch, Anion effect on selectivity in crown ether extraction of alkali metal cations, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (8), 3370-3371, 1993.
85. A. N. Turanov, V. K. Karandashev, V. E. Baulin, Effect of Anions on the Extraction of Lanthanides (III) by N,N'-Dimethyl-N,N'-Diphenyl-3-Oxapentanediamide, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26 (2), 77-99, 2008.
86. M. P. Jensen, M. Borkowski, I. Laszak, J. V. Beitz, P. G. Rickert, M. L. Dietz, Anion Effects in the Extraction of Lanthanide 2-Thenoyltrifluoroacetone Complexes into an Ionic Liquid, *Separation Science and Technology*, 47 (2), 233-243, 2012.
87. A. M. Wilson, P. J. Bailey, P. A. Tasker, J. R. Turkington, R. A. Grant, J. B. Love, Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy, *Chemical Society Reviews*, 43, 123-134, 2014.
88. R. Lommelen, T. V. Hoogerstraete, B. Onghena, I. Billard, K. Binnemans, Model for Metal Extraction from Chloride Media with Basic Extractants: A Coordination Chemistry Approach, *Inorganic Chemistry*, 58 (18), 12289-12301, 2019.

89. M. Bogacki, *Procesy ekstrakcyjne w hydrometalurgii*, Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2012.
90. I. Mądrzak-Litwa i A. Borowiak-Resterna, Ekstrahenty przemysłu hydrometalurgicznego, *Technical issues*, 3, 79-85, 2016.
91. T. C. Frank, L. Dahuron, B. S. Holden, W. D. Prince i A. F. Seibert, Section 15: Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill Pub., 2008.
92. J. D. Thornton, *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction*, tom I, Oxford Science Publications, 1992.
93. K. Wieszczycka, Reactive extraction at liquid-liquid systems, *Physical Sciences Reviews*, 3 (3), 2018.
94. J. Szymanowski, *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, 1993.
95. A. Sengupta i M. S. Murali, Effect of phase modifiers TBP and iso-decanol on the extraction and complexation of Eu^{3+} with CMPO, *Separation Science and Technology*, 2153-2163, 2016.
96. M. L. Gameiro, P. Bento, M. R. Ismael i M. T. Reis, Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54, *Journal of Membrane Science*, tom 293, 1, 151-160, 2007.
97. T. Reis, R. Ismael, A. Wojciechowska, I. Wojciechowska, P. Aksamitowski, K. Wieszczycka i J. Carvalho, Zinc(II) recovery using pyridine oxime-ether – Novel carrier in pseudoemulsion hollow fiber strip dispersion system, *Separation and Purification Technology*, 223, 168-177, 2019.
98. S.H. Lin, S.H. Huang, R.S. Juang, Nonideality in two-phase systems of copper(II) extraction from sulfate solutions with LIX64N in kerosene, *Separation Science and Technology*, 37, 47-159, 2007.
99. K. Wejman-Gibas, M. Pilsniak-Rabiega, Solvent extraction of zinc(II) from ammonia leaching solution by LIX 54-100, LIX 84 i and TOA, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53, 202-211, 2017.
100. S. Acharya, S. Mishra, P.K. Mishra, Studies on extraction and separation of La(III) with DEHPA and PC88A in petrofin. *Hydrometallurgy* 156, 12–16, 2015.
101. R.K. Mishra, P.C. Rout, K. Sarangi, K.C. Nathsarma, Solvent extraction of zinc, manganese, cobalt and nickel from nickel laterite bacterial leach liquor using sodium salts of TOPS-99 and Cyanex 272. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 26, 301–309 2016.
102. R. Gonzalez, A. Cerpa, F.J. Alguacil, Nickel(II) removal by mixtures of Acorga M5640 and DP8R in pseudo-emulsion based hollow fiber with strip dispersion technology. *Chemosphere* 81, 1164–1169, 2010.
103. I. Wojciechowska, K. Wieszczycka i A. Wojciechowska, Amidowe, estrowe i eterowe pochodne pirydyny jako ekstrahenty jonów miedzi(II) z roztworów wodnych, *Puzzle 2017: VI Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych*, Wrocław, 2017.
104. A. Burgess i R. Dalton, Acorga CLX50 - a pyridine carboxylic ester based extractant for the solvent extraction of copper from chloride leach solutions, *Solvent Extraction*, 1145-1150, 1990.

105. K. Wieszczycka, A. Olszanowski, A. Parus, B., Removal of Copper(II) from Chloride Solutions using Hydrophobic Pyridyl Ketone Oximes, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 27 (1), 50-62, 2009.
106. K. Wieszczycka, M. Krupa, A. Wojciechowska, I. Wojciechowska, A. Olszanowski, Equilibrium Studies of Cobalt(II) Extraction with 2-Pyridineketoxime From Mixed Sulphate/Chloride Solution, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307, 1155–1164, 2016.
107. A. Parus, K. Wieszczycka, A. Olszanowski, Solvent extraction of cadmium(II) from chloride solutions by pyridyl ketoximes, *Hydrometallurgy* 105(3), 284-289, 2011.
108. P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, I. Wojciechowska, G. Framski, Efficient Synthesis of Long-Chain N'-hydroxy-N-alkyl- and -N,N-dialkylpyridinecarboximidamides, *Modern Organic Chemistry*, 2, 17-24, 2017.
109. J. Szymanowski, Wybrane fizykochemiczne aspekty wydzielania jonów metali, Wykłady monograficzne i specjalistyczne: membrany – teoria i praktyka, Fundacja Rozwoju Wydziału Chemii, 1, 30-46, 2003.
110. T.C. Frank, Liquid – liquid extraction operations and equipment, Perry`s Chemical Engineers` Handbook, 2008.
111. A. Leoncini, J. Huskens, W. Verboom, Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle, *Chemical Society Reviews*, 7229-7273, 23, 2017.
112. R.F. Dalton, A. Burgess, P.M. Quan, ACORGA ZNX50—a new selective reagent for the solvent extraction of zinc from chloride leach solutions, *Hydrometallurgy*, 1–3 (30), 385-400, 1992.
113. S. Acharya, S. Mishra, S. Chand, Solvent extraction of La(III) using Cyanex 921 in petrofin and modelling of data by linear and nonlinear techniques, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314, 1813–1824, 2017.
114. I.M.Ahmed, A.A.Nay, J.A.Daoud, Extraction of palladium from nitrate solution by CYANEX 471X, *International Journal of Mineral Processing*, 1–4 (101), 89-93, 2011.
115. J.A. Hartlage, Kelex 100 – a new reagent for copper solvent extraction, Rocky Mountains Minerals Conference, Salt Lake City, 17-19.08.1969.
116. M. Ritcey, Recovery of Copper from Concentrated Solution By Solvent Extraction Using Kelex 100, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, CIM Bulletin, 1973.
117. R. Rumbu, Review on copper hydrometallurgy : Roasting-Leaching-Solvent Extraction-Electrowinning (Metallurgy Expertise Series Book 1), 229-245, 2019.
118. A. Borowiak-Resterna, J. Szymanowski, A. Voelkel, Structure and nitrogen basicity of pyridine extractants, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 208 (1), 75-86, 1996.
119. E. Krzyżanowska, K. Klonowska, A. Olszanowski, A. Borowiak-Resterna, Photo-degradation of hydrophobic derivatives of pyridinecarboxylic acid as copper extractants from chloride media, *Solvent extraction and ion exchange*, 20(3), 375–387, 2002.
120. R. Cierpiszewski, Kinetics of copper extraction from chloride solutions with model and commercial dialkyl pyridine- dicarboxylates, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 18 (1), 93-108, 2000.

121. R. F. Dalton, G. Diaz, R. Price i A. D. Zunkel, The cuprex metal extraction process: Recovering copper from sulfide ores, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 43, 51-56, 1991.
122. K. Klonowska-Wieszczycka, A. Olszanowski, A. Parus, B.Zydorczak, Removal of copper(II) from chloride solutions using hydrophobic pyridyl ketone oxime, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 27(1), 50-62, 2009.
123. A. Shokrollahi, M. Ghaedi, H. Reza, R. Marzিয়েh, S. Niband, Potentiometric study of binary complexes of methyl 2-pyridyl ketone oxime, phenyl 2-pyridyl ketone oxime and diacetyl monooxime with some transition and heavy metal ions in aqueous solution, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71 (2), 655-662, 2008.
124. K. Wieszczycka, M. Krupa, A. Olszanowski, Extraction of copper(II) ions from chloride and sulphate solutions using hydrophobic pyridyl ketoximes, *Separation Science and Technology*, 47(9), 1278-1284, 2012.
125. K. Wieszczycka, M. Regel-Rosocka, K. Staszak, A. Wojciechowska, M.T. Reis, M.R.C. Ismael, M.L.F. Gameiro, J.M.R. Carvalho, Recovery of zinc(II) from chloride solutions using pseudo-emulsion based hollow fiber dispersion (PEHFSD) with 1-(3-pyridyl)undecan-1-one oxime or tributylphosphate, *Separation and Purification Technology*, 154, 204-210, 2015.
126. M. Orama, H. Saarinen, Equilibrium and Structural Studies on Metal Complexes of Oxime Ligands. Formation of Copper(II) and Nickel(II) Complexes of Pyridine-2-carboxamidoxime and Pyridine-2-acetamidoxime in Aqueous Solution, *Acta Chemica Scandinavica*, 50, 1087-1091, 1996.
127. A. Parus, K. Wieszczycka, A. Olszanowski, Zinc(II) Ions Removal from Chloride Solutions by Hydrophobic Alkyl-Pyridyl Ketoximes, *Separation Science and Technology*, 48, 319–327, 2013.
128. K. Wieszczycka, M. Kaczerewska, M. Krupa, A. Parus, A. Olszanowski, Solvent extraction of copper(II) from ammonium chloride and hydrochloric acid solutions with hydrophobic pyridine ketoximes, *Separation and Purification Technology*, 95, 157-164, 2012.
129. K. Wejman-Gibas, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, K. Ochromowicz, P. Pohl, Extraction of molybdenum(VI) from sulphate media by 3-pyridine ketoxime and its quaternary salts, *Separation and Purification Technology*, 158, 71-79, 2015.
130. A. Parus, K. Wieszczycka, A. Olszanowski, Solvent Extraction of Iron(III) From Chloride Solutions in the Presence of Copper(II) and Zinc(II) Using Hydrophobic Pyridyl Ketoximes, *Separation Science and Technology*, 46(1), 87-93, 2011.
131. A. Parus, A. Jankowska, K. Wieszczycka, Pyridyl ketoximes with Branched Alkyl Chain as Extractants of Copper(II) Ions from Chloride Solutions, *Separation Science and Technology*, 50(2), 214-222, 2014.
132. M. Salonen, Formation of zinc(II) and cadmium(II) complexes with pyridine-2-carboxamidoxime and pyridine-2-acetamidoxime in aqueous solution, *Journal of Coordination Chemistry*, 63 (17), 3127-3136, 2010.

133. P. Wieczorek, Membrany ciekłe. Podział, budowa i zastosowanie, Membrany. Teoria i praktyka. Wykłady monograficzne i specjalistyczne. Zeszyt IV, Toruń, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 132-148, 2014.
134. Ho, W., Sirkar, K. Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, 1992.
135. P. Wieczorek, Rodzaje membran ciekłych, Membrany ciekłe w wydzielaniu i zateżaniu aminokwasów i ich pochodnych, Opole, Uniwersytet Opolski, 201, 15-20, 2001.
136. V. S. Kislik, Liquid Membranes. Principles and applications in Chemical. Separations and Wastewater Treatment, Elsevier, 2010.
137. P. Liang, L. Wang, Separation of Eu(III) with supported dispersion liquid membrane system containing D2EHPA as carrier and HNO₃ solution as stripping solution, *Journal of Rare Earths* 29, 7–14, 2011.
138. Z. Ren, W. Zhang, Y. Liu, Y. Dai, C. Cui, New liquid membrane technology for simultaneous extraction and stripping of copper (II) from wastewater, *Chemical Engineering Science*, 62, 6090–6101, 2007.
139. A. Gabelman i S.-T. Hwang, Hollow Fiber Membrane Contactors, *Journal of Membrane Science*, 159 (1), 61-106, 1999.
140. P. Dzygiel i P. Wieczorek, Supported Liquid Membranes and Their Modifications: Definition, Classification, Theory, Stability, Application and Perspectives, *Liquid Membranes; Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, ELSEVIER, 73-140, 2010.
141. F. Alguacil, F. Lopez i I. Garcia - Diaz, Copper removal from acidic wastewaters using 2-hydroxy-5-nonylbenzaldehyde oxime as ionophore in pseudo-emulsion membrane with strip dispersion (PEMSD) technology, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (1), 255-259, 2012.
142. R. Gonzalez, A. Cerpa i F. J. Alguacil, Nickel(II) removal by mixtures of Acorga M5640 and DP8R in pseudo-emulsion based hollow fiber with strip dispersion technology, *Chemosphere*, 81 (9), 1164-1169, 2010.
143. F. J. Alguacil, I. Garcia - Diaz, F. A. Lopez i A. M. Sastre, Cobalt(II) membrane-extraction by DP-8R/Exxsol D100 using pseudo-emulsion based hollow fiber strip dispersion (PEHFSD) processing, *Separation and Purification Technology*, 80 (3), 467-472, 2011.
144. M. L. Gameiro, P. Bento, M. R. Ismael i M. T. Reis, Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54, *Journal of Membrane Science*, 293 (1), 151-160, 2007.
145. A. Wojciechowska, M.T.A. Reis, I. Wojciechowska, M.R.C. Ismael, M.L.F. Gameiro, K. Wieszczycka, J.M.R. Carvalho, Application of pseudo-emulsion based hollow fiber strip dispersion with task-specific ionic liquids for the recovery of zinc(II) from chloride solutions, *Journal of Molecular Liquids*, 254, 369-376, 2018.
146. K. Staszak, A. Wojciechowska, M. T. Reis, I. Wojciechowska, K. Wieszczycka, M. R. Ismael i J. Carvalho, Recovery of zinc(II) from chloride solutions using pseudo-emulsion based hollow fiber strip dispersion with pyridineketoxime extractants, *Separation and Purification Technology*, 177, 152-160, 2017.

147. B. K. Green, Pressure sensitive rekord materials. US Patent Office Patent 2,712,507, 1995.
148. S. Benita, Microencapsulation – Methods and Industrial Applications, New York, 1996.
149. K. Wieszczycka i K. Staszak, Polymers in separation processes, *Physical Sciences Reviews*, De Gruyter, 235-268, 2017.
150. K. Szalata, T. Guni, BioArtificial polymers, *Physical Sciences Reviews*, De Gruyter, 85-107, 2017.
151. M. Kostrzewska, J. Molenda, T. Prot, Termoekspandujące materiały polimerowe, *Polimery*, 3, 178-183, 2000.
152. S. Kiyoyama, S. Yonemura, M. Yoshida, K. Shiomori, H. Yoshizawa, Y. Kawano, Y. Hatate, Extraction rate of palladium using divinylbenzene microcapsules containing tri-n-octylamine as the extractant, *Reactive and Functional Polymers*, 67(6), 522-528, 2007.
153. A. Alcazar, A. de Lucas, M. Carmona, J. F. Rodriguez, Synthesis of sulphonated microcapsules of P(St-DVB) containing di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, *Reactive & Functional Polymers*, 71(8), 891-898, 2011.
154. K. Wrzeszcz, K. Marycz, A. Zimoch-Korzycka, A. Jarmoluk, Polymerization reaction of sodium alginate - natural polymer used in tissue engineering, *Przemysł Chemiczny*, 92(6), 1018-1022, 2013.
155. N. Lopez-Barbosa, A.L. Campaña, J. C. Cruz, N. Ornelas-Soto, J. F. Osma, Enhanced Catalytic Dye Decolorization by Microencapsulation of Laccase from *P. Sanguineus* CS43 in Natural and Synthetic Polymers, *Polymers*, 12(6), 13-53, 2020.
156. A. Matsumoto, T. Kitazawa, J. Murata, Y. Horikiri, H. Yamahara, A novel preparation method for PLGA microspheres using non-halogenated solvents, *Journal of Controlled Release*, 129(3), 223-227, 2008.
157. C. Peniche, W. Argüelles-Monal, H. Peniche, N. Acosta, Chitosan: An Attractive Biocompatible Polymer for Microencapsulation, *Macromoleculal Bioscience*, 3 (10), 511-520, 2003.
158. D. Saihi, I. Vromana, S. Giraud, S. Bourbigot, Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part II. Interfacial polymerization technique, *Reactive and Functional Polymers*, 66(10), 1118-1125, 2006.
159. R. Al-Shannaq, M. Farid, S. Al-Muhtaseb, J. Kurdi, Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 311-318, 2015.
160. P. Teeka, A. Chaiyasat, P. Chaiyasat, Preparation of poly(methyl methacrylate) microcapsules with encapsulated Jasmine oil, *Energy Procedia*, 56, 181-186, 2014.
161. Á. Alcázar, C. Gutiérrez, A. de Lucas, M. Carmona, J. F. Rodríguez, Equilibrium Treatment for Highly Selective Sulfonated Microcapsules Containing Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (4), 1033–1042, 2016.
162. C. C. Liping, Z. M. Li, A. T. Chunxia, W. S. Fu, Controlling morphology and particle size of hollow poly(styrene-divinylbenzene) microspheres fabricated by template-based method, *Journal of Saudi Chemical Society*, 22 (6), 644-653, 2018.

163. M.You, X. X. Zhang, J.P.Wang, X. C. Wang, Polyurethane foam containing microencapsulated phase-change materials with styrene–divinylbenzene co-polymer shells, *Journal of Materials Science*, 44, 3141–3147, 2009.
164. G.Barassi, A. Valdés, C. Araneda, C. Basualto, J. Sapag, C. Tapia, F. Valenzuela, Cr(VI) sorption behavior from aqueous solutions onto polymeric microcapsules containing a long-chain quaternary ammonium salt: Kinetics and thermodynamics analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (1), 262-268, 2009.
165. A.M. Borreguero, A. Leura, J. F. Rodríguez, O. Vaselli, B. Nisi, P.L. Higuera, M. Carmona, Modelling the mercury removal from polluted waters by using TOMAC microcapsules considering the metal speciation, *Chemical Engineering Journal*, 341, 308-316, 2018.
166. T. Vincent, A. Parodi, E. Guibal, Immobilization of Cyphos IL-101 in biopolymer capsules for the synthesis of Pd sorbents, *Reactive and Functional Polymers*, 68, 1159-1169, 2008.
167. E. Guibal, T. Vincent and C. Jouannin, Immobilization of extractants in biopolymer capsules for the synthesis of new resins: a focus on the encapsulation of tetraalkyl phosphonium ionic liquids, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 8515-8527, 2019.
168. D. N. Nicolaidis i E. A. Varella, The chemistry of amidoximes, *The chemistry of acid derivatives*, tom II, Chichester, John Wiley & Sons, 1992.
169. E. Bernasek, Pyridineamidoximes, *Journal of Organic Chemistry*, 22 (10), 1263, 1957.
170. I. Wojciechowska, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, P. Aksamitowski, J. Zembrzuska i G. Framski, Quantitative analysis of amphiphilic N-alkyloxypyridinecarboximidamide by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Chemical Papers*, 71 (5), 953-960, 2017.
171. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, T. Buchwald, M. Nowicki, Microcapsules containing task-specific ionic liquids for Zn(II) and Cu(II) recovery from dilute aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, 250, 2020.
172. <https://www.lookchem.com/Pyridine-2-amidoxime/> [Dostęp online: 2019 08 13]
173. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/542814> [Dostęp online: 2019 0813]
174. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/542806> [Dostęp online: 2019 08 13]
175. I. Wojciechowska, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, Pyridineimidamide derivatives - efficient zinc(II) extractants, *Separation and Purification Technology*, 173, 372-380, 2017
176. E. Hogfeldt, Stability constants of metal-ion complexes, *Inorganic ligands*, Pergamon, 1982.
177. K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, M. Krupa, R. Kordala - Markiewicz, Quaternary pyridinium ketoximes as zinc extractants from chloride solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58 (11), 3207 – 3215, 2013.
178. B. Wassink, D. Dreisinger, J. Howard, Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms, *Hydrometallurgy*, 57 (3), 235-252, 2000.

179. S. Abdelbasir, C. El-Sheltawy, D. Abdo, Green Processes for Electronic Waste Recycling: A Review, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4, 295–311, 2018.
180. K. Wieszczycka, I. Wojciechowska, P. Aksamitowski, Amphiphilic amidoxime ether as Cu(I) and Cu(II) extractant from waste etch solution, *Separation and Purification Technology*, 215, 540–547, 2019.
181. K. Staszak, I. Wojciechowska, M. Staszak, K. Wieszczycka, Surface activity measurements and quantum molecular modelling – the way to extraction behavior knowledge?, *Journal of Molecular Liquids*, 322, 114513, 2021.
182. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, I. Wojciechowska, T. Buchwald, Efficient metals removal from waste pickling liquor using novel task specific ionic liquids - classical manner and encapsulation in polymer shell, *Separation and Purification Technology*, 262, 118239-1-118239-15, 2021.
183. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, I. Wojciechowska, P. Aksamitowski, Novel ionic liquid-modified polymers for highly effective adsorption of heavy metals ions, *Separation and Purification Technology*, 236, 116313, 2020.
184. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, P. Aksamitowski, I. Wojciechowska, Task-specific ionic liquid impregnated resin for zinc(II) recovery from chloride solutions, *Journal of Molecular Liquids*, 299, 112115, 2020.
185. K. Wieszczycka, K. Staszak, Microcapsules in extraction technology, *Microencapsulation*, 207-232, 2020.

VIII. Streszczenie

W niniejszej pracy zawarte zostały wyniki badań dotyczące zastosowania *N*-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów jako ekstrahentów jonów Zn(II), Cu(II), Cu(I), Fe(III) oraz Fe(II) z kwaśnych, chlorkowych oraz chlorkowo-azotanowych roztworów wodnych.

Przeprowadzona praca badawcza poprzedzona została przeglądem literaturowym, dotyczącym naturalnych oraz antropogenicznych źródeł jonów metali ciężkich w środowisku. W opisie tego zagadnienia skupiono się na technologicznych procesach obróbki rud metali jako przyczynie zanieczyszczenia gleby oraz wód gruntowych. Przybliżono również podstawowe aspekty związane ze stosowanymi podczas badań metodami usuwania jonów metali z roztworów wodnych. Wprowadzenie literaturowe zawiera ponadto charakterystykę ekstrahentów organicznych, ze szczególnym uwzględnieniem pochodnych oksymowych.

W celu scharakteryzowania właściwości ekstrakcyjnych otrzymanych związków przeprowadzono badania podstawowe, które obejmowały: wyznaczenie czasu niezbędnego do osiągnięcia stanu równowagi ekstrakcji, ustalenie wpływu budowy i stężenia ekstrahenta, ustalenie wpływu stężenia jonów chlorkowych i HCl na wydajność ekstrakcji. Ponadto, wyznaczona została również pojemność ekstrakcyjna związków, określony został skład powstających kompleksów metal-ekstrahent oraz zaproponowany mechanizm ekstrakcji. Opracowany został również sposób regeneracji fazy organicznej. W pracy uwzględnione zostały badania nad selektywnością *N*-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów wobec jonów Zn(II) i Cu(II) z roztworów zawierających ponadto Fe(III). Wykazano również wysoki potencjał ekstrakcyjny otrzymanego w ramach badań *N*'-(2-etyloheksyloksy)-pirydino-4-karboksyimidoamidu względem Zn(II) w alternatywnych do klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikowej metodach usuwania jonów metali. Wybranymi metodami była ekstrakcja na module membranowym Hollow Fiber oraz sorpcja na mikrokapsułkach polimerowych zawierających badany ekstrahent.

IX. Abstract

The dissertation presents research results on the application of *N*-alkyloxy-pyridinecarboximidamides as Zn(II), Cu(II), Cu(I), Fe(III) and Fe(II) ions extractants from acidic chloride and chloride-nitrate aqueous solutions.

The conducted research work was preceded by a literature review on the natural and anthropogenic sources of heavy metal ions in the environment. Review was focused on the technological aspects of metal ores processing as the cause of soil and groundwater pollution. The basic problems related to the methods of removing metal ions from aqueous solutions used during the research were also discussed. Moreover, the literature introduction included characteristics of organic extractants, especially the pyridine derivatives.

In order to characterize their extraction properties, basic studies were carried out to determine: time necessary to achieve the equilibrium state of extraction, influence of chloride and HCl concentration, as well as structure and concentration of extractant on efficiency of experiment.

The characterization of tested compounds also included determination of their extraction capacity, composition of formed metal-extractant complexes and proposing extraction mechanism. The re-extraction of metal-extractant complexes was studied. Therefore regeneration method of organic phase was developed as well. Furthermore, the dissertation presented studies on *N*-alkyloxy-pyridinecarboximidamides selectivity and metal ions separation from polymetallic solutions containing a mixture of Zn (II) and Fe (III) or Cu(II) and Fe(III) ions. The work also demonstrated a high extraction potential of *N'*-(2-ethylhexyloxy)-pyridine-4-carboximidamide as an alternative to classical solvent extraction methods of metal ion removal. The alternative selected methods were: extraction on a hollow fiber membrane module and sorption on polymer microcapsules containing tested extractant.

X. Dorobek naukowy

Publikacje (Suma IF: 79,701)

1. Z. Wiecka, M. Rzelewska-Piekut, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, M. Regel-Rosocka, *Recovery of palladium(II) and platinum(IV) in novel extraction systems*, Materials - 14 (2021), 285-1-285-14 (MNiSW 140, **IF 3,057**)
2. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, **I. Wojciechowska**, T. Buchwald, *Efficient metals removal from waste pickling liquor using novel task specific ionic liquids - classical manner and encapsulation in polymer shell*, Separation and Purification Technology, 262 (2021), 118239-1-118239-15, (MNiSW 140, **IF 5,774**)
3. K. Staszak, **I. Wojciechowska**, M. Staszak, K. Wieszczycka, *Surface activity measurements and quantum molecular modelling – the way to extraction behavior knowledge?*, Journal of Molecular Liquids, 322 (2021), 114513 (MNiSW 100, **IF 5,065**)
4. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, *Novel ionic liquid-modified polymers for highly effective adsorption of heavy metals ions*, Separation and Purification Technology, 236 (2020), 116313 (MNiSW 140, **IF 5,774**)
5. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, P. Aksamitowski, **I. Wojciechowska**, *Task-specific ionic liquid impregnated resin for zinc(II) recovery from chloride solutions*, Journal of Molecular Liquids, 299 (2020), 112115 (MNiSW 100, **IF 5,065**)
6. K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, *Amphiphilic amidoxime ether as Cu(I) and Cu(II) extractant from waste etch solution*, Separation and Purification Technology, 215 (2019), 540-547 (MNiSW 140, **IF 5,774**)
7. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, P. Aksamitowski, *Ether derivatives - efficient Fe(III) extractants from HCl solution*, Separation and Purification Technology, 209 (2019), 756-763 (MNiSW 140, **IF 5,774**)
8. M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, J.M.R. Carvalho, *Zinc(II) recovery using pyridine oxime-ether – Novel carrier in pseudo-emulsion hollow fiber strip dispersion system*, Separation and Purification Technology, 223 (2019), 168-177 (MNiSW 140, **IF 5,774**)
9. A. Wojciechowska, M.T.A. Reis, **I. Wojciechowska**, M.R.C. Ismael, M.L.F. Gameiro, K. Wieszczycka, J.M.R. Carvalho, *Application of pseudo-emulsion based hollow fiber strip dispersion with task-specific ionic liquids for the recovery of*

zinc(II) from chloride solutions, Journal of Molecular Liquids, 254 (2018), 369-376 (MNiSW 30, **IF 4,561**)

10. P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Selective copper extraction from sulfate media with N,N-dihexyl-N'-hydroxypyridine-carboximidamides as extractants*, Separation and Purification Technology, 201 (2018), 186-192 (MNiSW 40, **IF 5,107**)
11. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, P. Aksamitowski, A. Wojciechowska, *Copper recovery from chloride solutions using liquid extraction and pyridinecarboximidamides as extractants*, Separation and Purification Technology 181 (2017), 319-326 (MNiSW 40, **IF 3,927**)
12. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Efficient recovery of copper from aqueous solutions with pyridine extractants (oxime, ketone) and their quaternary pyridinium salts*, Separation and Purification Technology, 185 (2017), 103-111 (MNiSW 40, **IF 3,927**)
13. P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, G. Framski, *Efficient synthesis of long-chain N'-hydroxy-N-alkyl- and -N,N-dialkylpyridinecarboximidamides*, Modern Organic Chemistry Research (MOCR), 2(1)(2017), 17-24 (MNiSW 1, **IF 0**)
14. K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, A. Olszanowski, *Lead(II) extraction from aqueous solutions by pyridine extractants*, Separation and Purification Technology, 177 (2017), 239-248 (MNiSW 40, **IF 3,927**)
15. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Pb(II) removal with hydrophobic quaternary pyridinium salt and methyl isobutyl ketone*, Hydrometallurgy, 171 (2017), 206-212 (MNiSW 45, **IF 3,300**)
16. **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, *Pyridineimidamide derivatives - efficient zinc(II) extractants*, Separation and Purification Technology, 173 (2017), 372-380 (MNiSW 40, **IF 3,927**)
17. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, P. Aksamitowski, J. Zembrzuska, G. Framski, *Quantitative analysis of amphiphilic N-alkyloxypyridinecarboximidamide by liquid chromatography-tandem mass spectrometry*, Chemical Papers, 71 (5) (2017), 953-960 (MNiSW 20, **IF 0,963**)
18. K. Staszak, A. Wojciechowska, M.T.A. Reis, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, M.R.C. Ismael, J.M.R. Carvalho, *Recovery of zinc(II) from chloride solutions using pseudo-emulsion based hollow fiber strip dispersion with pyridineketoxime*

extractants, Separation and Purification Technology, 177 (2017), 152-160 (MNiSW 40, **IF 3,927**)

19. **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, *Exploring the world using the sense of smell*, Edukacja Biologiczna i Środowiskowa, 62(2017), 39-43 (MNiSW 8, **IF 0**)
20. K. Bukowski, **I. Wojciechowska**, *Tasty blueberries? Not this time. Everything about poisonous plants in Polish gardens and forests*, Edukacja Biologiczna i Środowiskowa, 62(2017), 3-10 (MNiSW 8, **IF 0**)
21. K. Wieszczycka, J. Zembrzuska, J. Bornikowska, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, *Removal of naproxen from water by ionic liquid-modified polymer sorbents*, Chemical Engineering Research and Design, 117 (2017), 698-705 (MNiSW 30, **IF 2,795**)
22. A. Wojciechowska, A. Parus, **I. Wojciechowska**, H. Iwiński, K. Wieszczycka, P. Szulc, Z. Zbytek, *Analysis of phytotoxicity of pyridine -2,-3,-4- amidoxime*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, 61 (2) (2016), 130-133 (MNiSW 12, **IF 0**)
23. K. Wieszczycka, M. Krupa, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, A. Olszanowski, *Equilibrium studies of cobalt(II) extraction with 2-pyridineketoxime from mixed sulphate/chloride solution*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 307 (2) (2016), 1155-1164 (MNiSW 25, **IF 1,282**)
24. **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, *Fitofarmakologia w leczeniu chorób żołądka*, Kosmos - Problemy Nauk Biologicznych, 3(312) (2016), 383-387 (MNiSW 12, **IF 0**)
25. A. Parus, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, *Phytotoxicity of pyridineamidoximes against two crop plants: preliminary evaluation*, Polish Journal of Agronomy, 24 (2016), 16-22 (MNiSW 10, **IF 0**)

Monografie w języku angielskim (z wyłączeniem materiałów konferencyjnych)

1. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Staszak, K. Wieszczycka, *Recovery of iron(III) from chloride solutions*, In Proceedings of 6th European Young Engineers Conference, str. 221-229, ISBN 978-83-936575-4-4
2. A. Wojciechowska, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, J.M.R. Carvalho, *Recovery of zinc(II) from chloride solutions using Hollow Fiber*

contactor with pyridine derivatives extractants, In Proceedings of 6th European Young Engineers Conference, str. 211-220, ISBN 978-83-936575-4-4

3. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, M.L.F. Gameiro, J.M.R. Carvalho, *Application of pseudo emulsion based Hollow Fiber stripped dispersion with quaternary pyridinium salts for the recovery of zinc(II) from chloride solution*, In proceedings of 42rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, ISBN 978-80-89597-35-2
4. **I. Wojciechowska**, B. Jarosz, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, G. Framski, *Recovery of Cu(II) from water solution with quaternary pyridinium salts*, In proceedings of 42rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, ISBN 978-80-89597-35-2
5. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, P. Aksamitowski, J.Zembrzuska, G. Framski, *Quantitive analysis of amphiphilic N-alkyloxypyridinecarboxyimidamide by liquid chromatography – tandem mass spectrometry*, In proceedings of 42rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, ISBN 978-80-89597-35-2
6. K. Wieszczycka, J. Zembrzuska, **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, *ESI-MS/MS analysis of metal complexes with pyridylketoxime extractant*, In proceedings of 42rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, ISBN 978-80-89597-35-2
7. K. Wieszczycka, J. Zembrzuska, J. Bornikowska, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, A. Szwak, O. Twarda, *Removal of naproxen from water by polimer sorbents impregnated with quaternary pyridinium salt*, In proceedings of 42rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, ISBN 978-80-89597-35-2
8. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Recovery of lead(II) using hydrofobic quaternary pyridinumketoximes*, In proceedings of 42rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, ISBN 978-80-89597-35-2
9. **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, *Solvent extraction from aqueous solution using O-alkylpyridineamidoximes*, In proceedings of 42rd International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, ISBN 978-80-89597-35-2

1. **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, P. Aksamitowski, G. Framski, A. Parus, Fitotoksyczności octanu 3-[1-(hydroksyimino)undecylo]-1-propylo-pirydyniowego oraz octanu 3-[1-(hydroksyimino)-undecylo]-1-pentylo-pirydyniowego, IV Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych Puzzel 2015, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, ISBN 978-83-937278-2-7
2. P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, J. Zembrzuska, Synteza hydrofobowych O-alkilopirydinoamidoksymów oraz ich analiza techniką LC-MS, IV Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych Puzzel 2015, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, ISBN 978-83-937278-2-7
3. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, J. Zembrzuska, Synteza czwartorzędowych soli pirydyniowych i ich analiza ESI-MS, Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce, Chemia Tom I, Poznań 2015, ISBN 978-83-942083-1-8
4. J. Bornikowska, M. Frąckowiak, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, Wydzielanie naproksenu na sorbencie polimerycznym impregnowanym solami pyridiniowymi, V Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych Puzzel 2016, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, ISBN 978-83-937278-3-4
5. M. Frąckowiak, J. Bornikowska, **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, Wydzielanie L-selenometioniny na sorbencie polimerycznym impregnowanym solami pyridiniowymi, V Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych Puzzel 2016, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, ISBN 978-83-937278-3-4
6. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, Synteza i analiza spektroskopowa eterów pirydynoketoksymów, V Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych Puzzel 2016, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, ISBN 978-83-937278-3-4
7. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, Hydrometalurgiczne metod pozyskiwania metali ze złóż naturalnych, V Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych Puzzel 2016, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, ISBN 978-83-937278-3-4
8. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, A. Parus, K. Wieszczycka, Analiza fitotoksyczności czwartorzędowych soli pirydyniowych – pochodnych

oksymu 1-(3-pirydylo-undekan-1-onu, *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce*, Chemia Tom I, Poznań 2016, ISBN 978-83-942083-6-3

9. A.Wojciechowska, **I.Wojciechowska**, K. Wieszczycka, Ekstrakcja jonów ołowiu(II) ekstrahentami z grupy czwartorzędowych soli pirydynioketoksymów, *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce*, Chemia Tom I, Poznań 2016, ISBN 978-83-942083-6-3
10. A.Wojciechowska, **I.Wojciechowska**, K. Wieszczycka, Związki kompleksowe z ligandami typu zasad Shiffa wykazujące właściwości ciekłokrystaliczne”, *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce*, Chemia Tom I, Poznań 2016, ISBN 978-83-942083-1-8
11. A.Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I.Wojciechowska**, Ekstrakcja ciec-ciecz w procesie odzysku jonów cynku(II) z roztworów chlorkowych, *Problemy Unieszkodliwiania Odpadów*, Warszawa 2016, ISBN 978-83-936575-3-7
12. A.Wojciechowska, **I.Wojciechowska**, K. Wieszczycka, P. Aksamitowski, Ekstrakcja jonów miedzi(II) z koncentratu chlorkowego, *Problemy Unieszkodliwiania Odpadów*, Warszawa 2016, ISBN 978-83-936575-3-7
13. A.Wojciechowska, K. Staszak, K. Wieszczycka, **I.Wojciechowska**, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, J.M.R. Carvalho, Zastosowanie technik membranowych w procesie odzysku metali z roztworów odpadowych, *Problemy Unieszkodliwiania Odpadów*, Warszawa 2016, ISBN 978-83-936575-3-7
14. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, A. Parus, K. Wieszczycka, Analiza fitotoksyczności czwartorzędowych soli pirydynowych - pochodnych oksymu 1-(3-pirydylo)undekan-1-onu, *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce - Chemia*, Monografie 2016 (8): 122-128, Poznań 2016, ISBN 978-83-65362-21-6
15. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, Ekstrakcja jonów ołowiu (II) ekstrahentami z grupy czwartorzędowych soli pirydynioketoksymów, *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce - Chemia*, Monografie 2016 (8): 129-136, Poznań 2016, ISBN 978-83-65362-21-6
16. A. Wojciechowska, P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, Wykorzystanie *N*-hydroksy-*N,N*-diheksylopirydynokarboksymidoamidów w procesie ekstrakcji miedzi(II) z roztworów siarczanowych, *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce - Chemia*, Poznań 2017, strony 123-130, ISBN 978-83-65677-31-0,
17. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, Amidowe, estrowe i eterowe pochodne pirydyny jako ekstrahenty jonów miedzi(II) z roztworów wodnych, *Puzzel*

2017, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, Wrocław 2017, Wydanie I, strony 133-139, ISBN 978-83-937278-4-1

18. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, Pochodne pirydyny jako skuteczne ekstrahenty jonów żelaza z roztworów wodnych, Puzzel 2017, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, Wrocław 2017, Wydanie I, strony 140-148, ISBN 978-83-937278-4-1
19. P. Aksamitowski, A. Miłkowska, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, Ekstrakcja jonów miedzi(II) *N'*-hydroksynalkilopirydynokarboksyimidoamidami, Puzzel 2017, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, Wrocław 2017, Wydanie I, strony 158-164, ISBN 978-83-937278-4-1
20. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska; Czwartorzędowe sole pirydynowe – właściwości i zastosowanie, Puzzel 2017, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, Wrocław 2017, Wydanie I, strony 165-171, ISBN 978-83-937278-4-1
21. A. Miłkowska, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, Wpływ składu fazy organicznej na proces ekstrakcji jonów Cu(II) oksymem 1-(2-pirydylo)tridekan-1-onu, Puzzel 2017, Wydanie I, strony 230-235, Praca zbiorowa pod redakcją Oskara Uchańskiego, Wrocław 2017, ISBN 978-83-937278-4-1
22. **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, G. Wójcik, K. Wieszczycka, *N,N*-diheksylo-*N'*-hydroksypirydino-2-karboksyimidoamid jako reduktor jonów Cr(VI), Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce - Nauki Techniczne i Inżynieryjne, Poznań 2018, s. 126-131, ISBN 978-83-65677-93-8
23. **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, K. Filipowiak, K. Wieszczycka, *N*-alkilo- oraz *N,N*-dialkilo-*N'*-hydroksypirydino-2-karboksyimidoamidy jako selektywne ekstrahenty jonów Cu(II), XIV Konferencja Dla Miasta i Środowiska – Problemy Unieszkodliwiania Odpadów, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2018, 36- 42, ISBN 978-83-936575-6-8.
24. **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, Płytki obwodów drukowanych –od gramofonów po loty w kosmos, Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce - Nauki Techniczne i Inżynieryjne, Poznań 2018, s. 132-138, ISBN 978-83-65677-93-8
25. **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, K. Filipowiak, K. Wieszczycka, Minerale miedzionośne - występowanie i charakterystyka, Badania i rozwój młodych naukowców w Polsce. Nauki techniczne i inżynieryjne. Część I, Poznań, 2019, 113-118, ISBN 978-83-66392-06-9

Komunikaty wygłoszone na konferencjach międzynarodowych

1. K. Wieszczycka, J. Zembrzuska, J. Bornikowska, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, A. Szwak, O. Twarda, *Removal of naproxen from water by polymer sorbents impregnated with quaternary pyridinium salt*, 43rd International Conference of SSCHE, 23-27 maj 2016, Tatranske Matliare, Słowacja
2. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Recovery of lead(II) ions using hydrofobic quaternary pyridiniumketoximes*, 43rd International Conference of SSCHE, 23-27 maj 2016, Tatranske Matliare, Słowacja
3. **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, *Solvent extraction from aqueous solution using O-alkylpyridineamidoximes*, 43rd International Conference of SSCHE, 23-27 maj 2016, Tatranske Matliare, Słowacja
4. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, *Selective recovery of Zn(II) from multielemental acidic chloride solution with hydrophobic pyridine derivates*, ISEC 2017 – The 21st International Solvent Extraction Conference, November 5 – 9, 2017 Miyazaki, Japan
5. P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *New generation of selective extractants*, Vth International Conference on Methods and Materials for Separation Processes, 26-30.08.2018, Kudowa Zdrój
6. **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, *Cu(II) and Cu(I) extraction from acidic chloride media using pyridinecarboximiadamide as extractants*, Vth International Conference on Methods and Materials for Separation Processes, 26-30.08.2018, Kudowa Zdrój
7. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, **I. Wojciechowska**, *Microcapsules containing Task-Specific Ionic Liquids for Zn(II) and Cu(II) recovery from dilute aqueous solution*, ILSEPT - 4th International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, 8-11.09.2019, Stiges, Spain,
8. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, **I. Wojciechowska**, M. Nowicki, T. Buchwald, *Synthesis of novel highly efficient ionic liquid-functionalised silicas and their structural analysis*, 5th International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry and Materials, 12-14.10.2020, Nature Inspires Creativity Engineers NICE 2020
9. K. Filipowiak, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Microcapsules containing ether-pyridinium salts as novel effective sorbents for heavy metals removal*, 5th International

Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry and Materials, 12-14.10.2020,
Nature Inspires Creativity Engineers NICE 2020

10. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, T. Buchwald, B. Strzemiecka, A. Voelkel, *Novel highly efficient IL-functionalised nanosilica for hazardous metals removal*, 5th International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry and Materials, 12-14.10.2020, Nature Inspires Creativity Engineers NICE 2020

Komunikaty wygłoszone na konferencjach krajowych

1. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, A. Parus, *Fitotoksyczności octanu 3-[1-(hydroksyimino)undecylo]-1-propylo-pirydyniowego oraz octanu 3-[1-(hydroksyimino)-undecylo]-1-pentylo-pirydyniowego*, IV Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych I Ścisłych, Puzel, 18.04.2015 - 19.04.2015 r.
2. P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, J. Zembruska, *Synteza hydrofobowych o-alkilopirydynoamidoksymów oraz ich analiza techniką LC-MS*, IV Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych I Ścisłych, Puzel, 18.04.2015 4. - 19.04.2015 r.
3. P. Aksamitowski, A. Wojciechowska, A. Parus, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Analiza Fitotoksyczności czwartorzędowych soli pirydyniowych- pochodnych oksymu 1-(3-Pirydylo)undekan-1-onu*, II Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców- Nowe Oblicze Nauk Przyrodniczych, 14.11.2015 r.
4. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, *Pochodne pirydyny jako ekstrahenty jonów cynku(II) z roztworów kwaśnych –porównanie wpływu budowy podstawników oraz ich położenia w pierścieniu pirydynowym*, II Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców- Nowe Oblicze Nauk Przyrodniczych, 14.11.2015 r.
5. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Ekstrakcja jonów ołowiu(II) ekstrahentami z grupy czwartorzędowych soli pirydyniowych*, Badania i rozwój młodych naukowców w Polsce 2015, Poznań, 23.11.2015 r.
6. K. Wieszczycka, J. Zembruska, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, *Analiza ESI-MS kompleksów jonów miedzi(II) i kobaltu(II) z ekstrahentami pirydynowymi*, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 9-11.06.2015 r.

7. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, P. Aksamitowski, *Analiza spektroskopowa ekstrakcji jonów miedzi(II) ekstrahentami z grupy pirydynoimidoamidów*, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Lublin, 21-23.06.2016 r.
8. J. Bornikowska, M. Frąckowiak, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, *Wydzielanie naproksenu na sorbencie polimerycznym impregnowanym solami pirydyniowymi*, Puzzel 2016, V Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, Wrocław, 16-17 kwietnia 2016
9. M. Frąckowiak, J. Bornikowska, **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, *Wydzielanie L-selenometioniny na sorbencie polimerycznym impregnowanym solami pirydyniowymi*, Puzzel 2016, V Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, Wrocław, 16-17 kwietnia 2016
10. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, K. Staszak, **I. Wojciechowska**, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, J.M.R. Carvalho, *Zastosowanie technik membranowych w procesie odzysku metali z roztworów odpadowych*, XIII Konferencja Dla Miasta i Środowiska - Problemy Unieszkodliwiania Odpadów, Warszawa, 28.11.2016
11. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, *Pochodne pirydyny jako efektywne ekstrahenty jonów metali z roztworów wodnych*, Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce 2016, Poznań, 21 listopad 2016
12. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, *Amidowe, estrowe i eterowe pochodne pirydyny jako ekstrahenty jonów miedzi(II) z roztworów wodnych*, Puzzel 2017, V Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, 1-2-04.2017
13. A. Miłkowska, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, *Wpływ składu fazy organicznej na proces ekstrakcji jonów Cu(II) oksydem 1-(2-pirydylo)tridekan-1-onu*, Puzzel 2017 V Wroclawskiej Konferencji Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, 1-2-04.2017
14. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, *Ekstrakcja jonów cynku(II) z roztworów chlorkowych - badanie wpływu rozpuszczalnika na przykładzie ekstrahentów z grupy pochodnych pirydyny*, III Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Zielone Idee 21. Wieku”, Poznań, 30.03.2017
15. **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, *Rola pochodnych pirydyny w odzysku metali ciężkich ze źródeł odpadowych*, VI Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój, Poznań, 20.11.2017

16. **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, K. Filipowiak, K. Wieszczycka, *N-alkilo- oraz N,N-dialkilo-N'-hydroksypyrydino-2-karboksyimidoamidy jako selektywne ekstrahenty jonów Cu(II)*, XIV Konferencja Dla Miasta i Środowiska – Problemy Unieszkodliwiania Odpadów, Warszawa, 26.11.2018.
17. P. Aksamitowski, **I. Wojciechowska**, K. Filipowiak, K. Wieszczycka, *Synteza i analiza związków kompleksowych N-alkilo- oraz N,N-dialkilo-N'-hydroksypyrydino-2-karboksyimidoamidów z wybranymi jonami metali*, VII Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, Poznań, 19.11.2018.
18. **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, K. Filipowiak, K. Wieszczycka, *Pochodne pirydyny – od ligandów po nowoczesne ekstrahenty jonów metali*, VII Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, Wrocław, 21.11.2018.
19. K. Filipowiak, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, *Enkapsulacja – najnowsze rozwiązanie umożliwiające selektywną ekstrakcję jonów metali ciężkich*, Ogólnopolska Konferencja Naukowa Problem odpadów i ich zagospodarowania, 19.11.2020.

Postery na konferencjach międzynarodowych

1. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, M.T.A. Reis, M.R.C. Isamael, M.L.F. Gameiro, J.M.R. Carvalho, *Application of pseudo-emulsion based hollow fiber stripped dispersion with quaternary pyridinium salts for the recovery of zinc(II) from chloride solution*, 43rd International Conference of SSCHE, 23-27 maj 2016, Tatranske Matliare, Słowacja
2. **I. Wojciechowska**, B. Jarosz, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, G. Framski, *Recovery of Cu(II) from water solution with quaternary pyridinium salts*, 43rd International Conference of SSCHE, 23-27 maj 2016, Tatranske Matliare, Słowacja
3. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, P. Aksamitowski, J. Zembrzuska, G. Framski, *Quantitative analysis of amphiphilic N-alkyloxypyridinecarboxyimidamide by liquid chromatography - tandem mass spectrometry*, 43rd International Conference of SSCHE, 23-27 maj 2016, Tatranske Matliare, Słowacja
4. K. Wieszczycka, J. Zembrzuska, **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, *ESI-MS/MS analysis of metal complexes with pyridylketoxime extractant*,

43rd International Conference of SSCHE, 23-27 maj 2016, Tatranske Matliare, Słowacja

5. A.Wojciechowska, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, **I. Wojciechowska**, K.Wieszczycka, J.M.R. Carvalho, *Recovery of zinc(II) from chloride solutions using hollow fibre contactor with pyridine derivatives extractant*, 6th European Young Engineers Conference.24-26 kwietnia 2017, Warszawa
6. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Staszak, K. Wieszczycka, *Recovery of iron(III) from chloride solutions*, 6th European Young Engineers Conference, 24-26 kwietnia 2018, Warszawa
7. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, *Zinc(II) and iron(III) extraction from chloride media using pyridinecarboximidamides as extractants*, ISEC 2017 – The 21st International Solvent Extraction Conference, November 5 – 9, 2017 Miyazaki, Japan
8. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Staszak, K. Wieszczycka, *Interfacial activity of pyridine extractants in model extraction system*, ISEC 2017 – The 21st International Solvent Extraction Conference, November 5 – 9, 2017 Miyazaki, Japan
9. A. Wojciechowska, M.T.A. Reis, K. Wieszczycka, M.R.C. Ismael, M. Regel-Rosocka, **I. Wojciechowska**, J.M.R. Carvalho, *Application of pseudo-emulsion based hollow fiber strip dispersion (PEHFSD) for recovery Zn(II) using TBP-3PC10 mixture as carrier*, ISEC 2017 – The 21st International Solvent Extraction Conference, November 5 – 9, 2017 Miyazaki, Japan
10. A. Wojciechowska, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, J.M.R. Carvalho, *Zinc(II) membrane-extraction by N-decyloxy-1-(3 pyridyl)ethanoimine using pseudo-emulsion based hollow fiber strip dispersion (PEHFSD) processing*, ISEC 2017 – The 21st International Solvent Extraction Conference, November 5 – 9, 2017 Miyazaki, Japan
11. K.Wieszczycka, **I.Wojciechowska**, K.Filipowiak, P.Aksamitowski, *Ionic liquid functionalized silica as novel sorbents ions of heavy metals*, ILSEPT - 4th International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, 8-11.09.2019, Stiges, Spain
12. K.Wieszczycka, K.Filipowiak, **I.Wojciechowska**, P.Aksamitowski, *Novel ionic liquid modified polymers sorbent for metals removal*, ILSEPT - 4th International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, 8-11.09.2019, Stiges, Spain

13. K.Wieszczycka, K.Filipowiak, **I.Wojciechowska**, *Microcapsules containing Task-Specific Ionic Liquids for Zn(II) and Cu(II) recovery from dilute aqueous solution*, ILSEPT - 4th International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, 8-11.09.2019, Stiges, Spain
14. **I.Wojciechowska**, K.Filipowiak, K.Wieszczycka, *Synthesis of vinylbenzyl bromide/divinylbenzene copolymer by post-polymerization functionalisation*, Chemistry Virtual 2020, Magnus Group, 21-22.08.2020
15. K.Wieszczycka, K.Filipowiak, **I.Wojciechowska**, *Novel highly efficient ionic liquid-functionalized silica for toxic metal removal*, Midlands Polymer Conference, Virtual Meeting, 03.08.2020
16. K.Filipowiak, K.Wieszczycka, **I.Wojciechowska**, *Novel specialized polymer sorbents for metal removal*, Midlands Polymer Conference, Virtual Meeting, 03.08.2020
11. K.Filipowiak, K.Wieszczycka, **I.Wojciechowska**, *Novel IL-functionalized polymer sorbents showing different hydrophobicity and Cr(VI) removal*, 5th International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry and Materials Nature Inspires Creativity Engineers NICE 2020, 12-14.10.2020

Postery na konferencjach krajowych

1. A. Wojciechowska, P. Bagińska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, *Ekstrakcja jonów cynku(II) z roztworów chlorkowych ekstrahentami z grupy hydrofobowych eterów pirydylotoksymów*, IX Poznańska Konferencja Naukowa – Chemia – Nowe wyzwania dla nauki i przemysłu, 05.12.2014, Poznań
2. P. Aksamitowski, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, A. Parus, K. Wieszczycka, W. Smulek, *Synteza hydrofobowych (O-alkilo)pirydynoamidoksymów*, IX Poznańska Konferencja Naukowa – Chemia – Nowe wyzwania dla nauki i przemysłu, 05.12.2014, Poznań
3. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, H. Iwiński, A. Parus, K. Wieszczycka, *Analiza fitotoksyczności pirydynoamidoksymów*, XII Konferencja dla Miasta i Środowiska – Problemy unieszkodliwiania odpadów, 24.11.2014, Warszawa
4. A. Wojciechowska, A. Parus, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, A. Szulc, *Analiza fitotoksyczności oksymu 1-(3-pirydylo)undekan-1-onu i jego czwartorzędowych soli*, Ogólnopolskie Seminarium Naukowe Zielone Idee 21. Wieku, 15.10.2014, Poznań

5. **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, *Synteza czwartorzędowych soli pirydynioketoksymu*, I Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców. Nowe Oblicza Nauk Przyrodniczych, 15.11.2014, Poznań
6. M. Gano, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, *Synteza i właściwości ekstrakcyjne hydrofobowych O-alkilopirydynoamidoksymów*, I Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców. Nowe Oblicza Nauk Przyrodniczych, 15.11.2014, Poznań
7. **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, *Ekstrakcja jonów cynku(II) z roztworów kwaśnych – porównanie nowych ekstrahentów*, III Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 27-28.04.2015, Łódź
8. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, J. Zembruska, *Synteza czwartorzędowych soli pirydyniowych i ich analiza ESI-MS*, Badania i rozwój młodych naukowców w Polsce, 08.06.2015, Poznań
9. A. Parus, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, A. Szulc, *Wpływ rodzaju anionu czwartorzędowych pirydynio-ketoksymów na fitotoksyczność*, V Krajowa Konferencja Bioindykacyjna, 27-29.05.2015, Poznań
10. A. Wojciechowska, W. Smulek, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, E. Kaczorek, *Wpływ czwartorzędowych soli pirydyniowych na wzrost populacji bakterii osadu czynnego*, I Wielkopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 5.12.2015, Poznań
11. P. Aksamitowski, **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, G. Framski, *Synteza O- i N-alkilo pirydynoamidoksymów*, I Wielkopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 5.12.2015, Poznań
12. B. Jarosz, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, *Czwartorzędowe pochodne ketonów oraz ketoksymów pirydynowych jako nowe ekstrahenty metali*, I Wielkopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 5.12.2015, Poznań
13. A. Miłkowska, B. Jarosz, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, *Oksym 1-(2-pirydylo)tridekan-1-onu w mieszaninie synergistycznej z ekstrahentami fosforoorganicznymi*, I Wielkopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 5.12.2015, Poznań
14. A. Wojciechowska, G. Framski, K. Wieszczycka, A. Parus, W. Smulek, **I. Wojciechowska**, *Zastosowanie spektroskopii 1D i 2D NMR w analizie czwartorzędowych soli pirydyniowych*, Nauka i Przemysł- nowe metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, 9-11.06.2015, Lublin

15. K. Wieszczycka, J. Zembrzuska, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, *Analiza ESI-MS kompleksów jonów miedzi(II) i kobaltu(II) z ekstrahentami pirydynowymi*, Nauka i Przemysł- nowe metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, 9-11.06.2015, Lublin
16. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, *Synteza i analiza spektroskopowa eterów pirydynoketoksymów*, Puzzel 2016, V Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, 16-17 kwietnia 2016, Wrocław
17. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, *Hydrometalurgiczne metody pozyskiwania metali ze złóż naturalnych*, Puzzel 2016, V Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, 16-17 kwietnia 2016, Wrocław
18. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, P. Aksamitowski, *Ekstrakcja jonów cynku(II) ekstrahentami z grupy pochodnych pirydynoimidoamidów*, Nauka i przemysł – Metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, 21-23.06.2016, Lublin
19. A. Wojciechowska, A. Parus, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, *Wpływ struktury związków pirydynowych na fitotoksyczność*, I Ogólnopolska Konferencja Nowe Horyzonty w Naukach Przyrodniczych BIOT 2016, 06 maja 2016, Poznań
20. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Ekstrakcja ciecz-ciecz w procesie odzysku jonów cynku(II) z roztworów chlorkowych*, XIII Konferencja Dla Miasta i Środowiska - Problemy Unieszkodliwiania Odpadów, 28.11.2016, Warszawa
21. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, P. Aksamitowski, *Zastosowanie nowych pochodnych pirydyny jako skutecznych ekstrahentów jonów miedzi(II)*, III Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców, 5 listopad 2016, Poznań
22. A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, P. Aksamitowski, *Ekstrakcja jonów miedzi(II) z koncentratu chlorkowego*, XIII Konferencja Dla Miasta i Środowiska - Problemy Unieszkodliwiania Odpadów, 28.11.2016, Warszawa
23. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Ekstrakcja jonów cynku(II) z roztworów chlorkowych za pomocą czwartorzędowych pochodnych oksymów ketonów alkilowo-pirydylowych*, III Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców, 5 listopad 2016, Poznań
24. A. Wojciechowska, W. Smulek, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, E. Kaczorek, *Oddziaływanie pochodnych pirydynoamidoksymów na bakterie osadu czynnego*,

III Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Zielone Idee 21. Wieku”, 30.03.2017, Poznań

25. A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, *Pochodne pirydyny jako skuteczne ekstrahenty jonów żelaza z roztworów wodnych*, Puzzel 2017, V Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, 1-2.04.2017, Wrocław
26. P. Aksamitowski, A. Miłkowska, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, *Ekstrakcja jonów miedzi(II) N'-hydroksy-nalkilopirydynokarboksyimidoamidami*, Puzzel 2017, V Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, 1-2.04.2017, Wrocław
27. **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, *Czwartorzędowe sole pirydynowe – właściwości i zastosowanie*, Puzzel 2017, V Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, 1-2.04.2017, Wrocław
28. P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, **I. Wojciechowska**, A. Wojciechowska, *Synteza i zastosowanie w procesie ekstrakcji N'-hydroksy-N-alkilopirydynokarboksyimidoamidów*, Puzzel 2017, V Wroclawska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, 1-2.04.2017, Wrocław
29. **I. Wojciechowska**, K. Staszak, P. Aksamitowski, K. Wieszczycka, *N-alkoksypirydyno-karboksyimidoamidy - nowe amfifilowe związki o właściwościach ekstrakcyjnych*, II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 02.12.2017, Poznań
30. P. Aksamitowski, G. Wójcik, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, *Imidoamidy jako nowe czynniki redukujące chrom(VI)*, II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 02.12.2017, Poznań
31. B. Jarosz, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, *Czwartorzędowe pochodne ketonów oraz ketoksymów pirydynowych jako nowe ekstrahenty metali*, I Wielkopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 5.12.2017, Poznań
32. A. Miłkowska, B. Jarosz, A. Wojciechowska, **I. Wojciechowska**, K. Wieszczycka, *Oksym 1-(2-pirydylo)tridekan-1-onu w mieszaninie synergistycznej z ekstrahentami fosfoorganicznymi*, I Wielkopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 5.12.2017, Poznań
33. P. Aksamitowski, **I. Wojciechowska**, K. Filipowiak, K. Wieszczycka, *Alkilowe pochodne amidoksymów - wpływ budowy związków na właściwości ekstrakcyjne*,

BioOrg : III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 7.12.2019, Poznań

34. K. Filipowiak, **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, F. Gadecki, K. Wieszczycka, *Ciecze jonowe o właściwościach ekstrakcyjnych jako nośniki jonów w procesie sorpcji*, BioOrg : III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 7.12.2019, Poznań
35. **I. Wojciechowska**, P. Aksamitowski, P. Dudzińska, K. Filipowiak, K. Wieszczycka, *Nowe mezoporowate materiały sorpcyjne funkcjonalizowane pochodnymi pirydynowymi*, BioOrg: III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 7.12.2019, Poznań

Uzyskane projekty badawcze

1. *Związki kompleksowe hydrofobowych pochodnych pirydynokarboksymidoamidów z metalami przejściowymi: Zn(II) i Cu(II) – synteza i właściwości*, 03/32/DSMK/720 (**dotacja statutowa na rzecz młodej kadry naukowej**), czas realizacji 1.04.2017-30.11.2017, źródło finansowania: Politechnika Poznańska
2. *Synteza i właściwości związków kompleksowych N-alkilo- oraz N,N-dialkilo-N'-hydroksypirydino-2-karboksymidoamidów z wybranymi jonami metali: Cu(I), Cu(II), Ni(II), Cr(III), Cr(VI) oraz Co(II)*, 03/32/DSMK/820 (**dotacja statutowa na rzecz młodej kadry naukowej**), czas realizacji 1.04.2018-30.11.2018, źródło finansowania: Politechnika Poznańska

Uczestnictwo jako wykonawca w projektach badawczych

1. *Czwartorzędowe sole pirydyniowe jako nowe ligandy w procesie kompleksowania jonów metali przejściowych – synteza i właściwości*, 03/32/DSMK/0520 (**dotacja statutowa na rzecz młodej kadry naukowej**) czas realizacji 1.04.2015-30.11.2015, źródło finansowania: Politechnika Poznańska
2. *Nowe hydrofobowe ligandy z grupy pochodnych pirydyny jako ekstrahenty jonów miedzi(II) z roztworów wodnych*, 03/32/DSMK/0620 (**dotacja statutowa na rzecz młodej kadry naukowej**) czas realizacji 1.04.2016-30.11.2016, źródło finansowania: Politechnika Poznańska
3. *Nowe nośniki w systemie HF do selektywnego wydzielania jonów metali szlachetnych ze źródeł odpadowych*, PPN/BIL/2018/1/00200 (**Program wymiany bilateralnej**)

pomiędzy Rzeczpospolitą Polską a Republiką Portugalską), czas realizacji 2018-2019 r., projekt współfinansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej i Fundação para a Ciência e a Tecnologia

Stypendia i nagrody

1. **Stypendium dla młodego naukowca** w ramach zatrudnienia w projekcie OPUS14 pt.: „*Nowe specjalistyczne sorbenty do usuwania metali*”, nr 2017/27/B/ST8/01484, okres przyjmowania stypendium: 01.09.2018-30.09.2020

Stáže i praktyki

1. CERENA – Centre for Natural Resources and the Environment, Centre for Chemical Processes, IST, Technical University of Lisbon, Lizbona, Portugalia, **staż**, 01.04.2016-30.05.2016
2. CERENA – Centre for Natural Resources and the Environment, Centre for Chemical Processes, IST, Technical University of Lisbon, Lizbona, Portugalia, **staż**, 01.05.2018-30.06.2018