

RECENZJA**PRACY DOKTORSKIEJ MGR INŻ. IRMINY WOJCIECHOWSKIEJ
PT. „ WŁASCIWOŚCI EKSTRAKCYJNE HYDROFOBOWYCH N'-
ALKOKSYPYRIDYNOKARBOKSYMIDOAMIDÓW WZGLĘDEM
JONÓW WYBRANYCH METALI”**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Organicznej Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Karoliny Wieszczyckiej specjalistki z syntezy nowej generacji ekstrahentów i ich właściwości fizykochemicznych, związków koordynacyjnych jonów metali z nowymi ekstrahentami (określanie struktury, trwałości, rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych i wodzie) oraz fizykochemii procesów ekstrakcyjnych i membranowych wydzielania i rozdzielania jonów metali. W literaturze jest mało danych na temat właściwości koordynacyjnych hydrofobowych N'-alkoksypirydynokarboksymidoamidów różnego typu w stosunku do jonów cynku(II), miedzi(I, II) oraz żelaza(II,III) z układów chlorkowych. Stąd też uważam, że tematyka rozprawy jest ważna zarówno z poznawczego jak i przede wszystkim aplikacyjnego punktu widzenia,

Celem pracy było określenie właściwości ekstrakcyjnych nowych związków z grupy pochodnych pirydyny w stosunku do wybranych jonów



metali d-elektronowych. Badania założone w ramach rozprawy podzielone zostały na kilka etapów. Pierwszy etap badań obejmował przeprowadzenie 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 określono właściwości ekstrakcyjne otrzymanych N'-alkilooksyperydynokarboksyimidoamidów w stosunku do jonów cynku(II), miedzi(I, II), żelaza(II, III) z wodnych roztworów chlorkowych. Badania równowagowe oraz dotyczące wydajności ekstrakcji w/w jonów metali obejmowały:

- ✓ Określenie kinetyki ekstrakcji
- ✓ Określenie wpływu stężenia jonów chlorkowych i kwasu chlorowodorowego
- ✓ Określenie wpływu budowy i stężenia ekstrahenta

Ponadto wyznaczono również:

- ✓ Pojemności ekstrakcyjne badanych związków
- ✓ Skład powstających kompleksów metal-ligand



Przeprowadzone zostały także badania dotyczące:

- Opracowania procesu reekstrakcji
- Separacji z roztworów polimetalicznych
- Ekstrakcji w układzie membranowym w module hollow fiber
- Mikroekstrakcji enkapsulowanym ekstrahentem.

Rozprawa doktorska zawiera 201 stron maszynopisu, 26 tabel, 90 rysunków oraz 185 dobrze dobranych odnośników literaturowych z których 87 opublikowane jest w ciągu ostatnich dziesięciu lat. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczy o tym, że Doktorantka bardzo dobrze orientuje się w obecnym stanie wiedzy dotyczącej fizykochemii procesów ekstrakcyjnych i membranowych wydzielenia jonów metali z roztworów wodnych.

Pragnę podkreślić, że dorobek naukowy Doktorantki jest bardzo duży. Opublikowała 25 artykułów w tym 19 w czasopismach z listy filadelfijskiej (Chemical Engineering Research and Design -1, IF=2.795, Chemical Papers -1 IF=0.936, Hydrometallurgy-1, IF=3.300, Journal of Molecular Liquids-3, IF=4.561-5.065, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry -1, IF=1.282, Materials -1, IF=3.057, Separation and Purification Technology -11, (IF=3.927-5.065) których sumaryczny IF wynosi 79.701. Publikacje te były cytowane 152 razy wg bazy Web of Science. Opublikowała również 34 rozdziały w monografiach (9 w języku angielskim). Prezentowała także 10 komunikatów i 35 posterów na konferencjach krajowych oraz 25 komunikatów i 11 posterów na konferencjach międzynarodowych. Ponadto Doktorantka otrzymała 2 projekty z dotacji statutowej na rzecz młodej kadry naukowej, brała aktywny udział w realizacji 3 projektów badawczych w tym jednego wykonywanego w ramach programu wymiany bilateralnej pomiędzy



Rzeczpospolitą Polską a Republiką Portugalską, 2-letnie stypendium dla młodego naukowca w ramach zatrudnienia w projekcie OPUS14 oraz odbyła 2 dwumiesięczne staże w Technical University of Lisbon, Portugalia.

Opiniowana praca jest napisana zwięźle, nie zauważyłem w niej niepotrzebnych powtórzeń ani rozwlekłych dywagacji. Poszczególne rozdziały logiczne postępują po sobie z czego widać, że pod względem konstrukcyjnym rozprawa była głęboko przemyślana.

Recenzowana rozprawa ma charakter badań zarówno podstawowych jak i aplikacyjnych o szerokim zakresie, a uzyskane przez Doktorantkę wyniki mogą znaleźć zastosowanie zarówno w chemii koordynacyjnej (synteza nowych ligandów, określenie struktury i trwałości jonów metali d-elektronowych z w/w ligandami) oraz w technologii chemicznej (badania procesów ekstrakcyjnych i membranowych wydzielania i rozdzielania jonów metali d-elektronowych z różnych układów). Rozprawę doktorską można podzielić na dwie zasadnicze części: część pierwszą literaturową oraz część drugą eksperymentalną. Część literaturowa pracy składa się z dwóch rozdziałów obejmujących wartościowy przegląd artykułów związanych ściśle z tematem rozprawy. Doktorantka w rozdziale drugim omówiła charakterystykę metali takich jak cynk, miedź i żelazo ze szczególnym uwzględnieniem ich surowców mineralnych, odpadów, metod otrzymywania, ważniejszych zastosowań tych pierwiastków i ich związków, właściwości biologicznych oraz zagrożeń wynikających z obecności tych pierwiastków w środowisku. W rozdziale trzecim przedstawiła metody stosowane do wydzielania i rozdzielania jonów metali takie jak ekstrakcja rozpuszczalnikowa, metody membranowe i mikroekstrakcję w kapsułkach polimerów. Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz zajmuje uprzywilejowane miejsce



wśród metod wydzielania i rozdzielania ze względu na łatwość, prostotę, szybkość i szeroki zakres stosowalności. Metody ekstrakcyjne znalazły powszechne zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, farmaceutycznego, spożywczego, ochronie środowiska, technologiach jądrowych (np. przerób wypalonego paliwa jądrowego) oraz w hydrometalurgii pierwiastków d- i f- elektronowych. Ostatnie lata charakteryzują się zwiększonym zainteresowaniem zarówno syntezą jak i właściwościami fizykochemicznymi ekstrahentów oraz układami ekstrakcyjnymi wiążącymi się z zieloną chemią, bardziej przyjaznymi dla środowiska naturalnego. Na szczególne podkreślenie zasługują osiągnięcia Poznańskiej Szkoły Fizykochemii Procesów Ekstrakcyjnych dotyczące m.in. szeroko zakrojonych badań nad syntezą, właściwościami fizykochemicznymi i zastosowaniem różnego typu hydrofobowych pochodnych pirydyny.

Podsumowując można stwierdzić, że część literaturowa rozprawy, a zwłaszcza rozdział trzeci stanowi dobrze przemyślaną analizę danych literaturowych. Ta część pracy ma dużą wartość jako materiał źródłowy, ponadto dobrze uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych. Licząca 121 stron część doświadczalna opisana jest w rozdziałach od 4 do 6. Metodyka badań przedstawionych w części doświadczalnej jest dokładnie opisana i pod względem merytorycznym nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. Doktorantka opisuje stosowane procedury syntezy ekstrahentów takich jak: N-hydroksy - 2-, 3 i 4 – pirydynokarboksyimidoamidów oraz N'-alkiloksyperydynokarboksyimidoamidów. Oczyszczanie otrzymanych związków prowadzono za pomocą destylacji próżniowej oraz chromatografii kolumnowej. Stopień czystości oczyszczonych reagentów określono za pomocą metod NMR,



FT-IR oraz LC-MS (MSI). Wykonano również analizę TLC wraz z określeniem współczynników R_f oraz obliczono wydajność reakcji O-alkilowania. Określono rozpuszczalność w/w ekstrahentów w wybranych rozpuszczalnikach organicznych oraz w wodzie. Wyznaczono czas potrzebny do ustalenia się stanu równowagi ekstrakcji. Badano wpływ stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów metali o stężeniu 0.01 mol/dm^3 . Badania przeprowadzono przy: różnym stężeniu jonów chlorkowych ($0-4 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$) i stałej aktywności wody ($a_w=0.832$) regulowanej dodatkiem NaNO_3 oraz LiNO_3 , różnym stężeniu jonów chlorkowych ($0-4 \text{ mol/dm}^3$) i stałej aktywności wody ($a_w=0.835$) regulowanej dodatkiem NaNO_3 i LiNO_3 oraz 0.5 M HNO_3 . Ponadto określono wpływ stężenia HCl na wydajność ekstrakcji jonów metali przy stałym stężeniu jonów chlorkowych (4 mol/dm^3). Fazę organiczną stanowił 0.1 mol/dm^3 roztwór ekstrahenta. Rozpuszczalnikiem był toluen z 10% lub 30% v/v dodatkiem dekan-1-olu lub heptan z 10% lub 30% v/v dodatkiem dekan-1-olu. Stosunek fazy organicznej do wodnej (O : W) wynosił 1. Określono również wpływ stężenia ekstrahentów ($0.01-0.1 \text{ mol/dm}^3$) na wydajność ekstrakcji, pojemność ekstrakcyjną stosowanych ekstrahentów, zdolność przenoszenia kwasu do fazy organicznej oraz dobór reekstrahentów. Zbadano również ekstrakcje jonów Zn(II) w membranach hollow fiber oraz mikroekstrakcję w kapsułkach polimerowych. Określono właściwości ekstrakcyjne zsyntetyzowanych N-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidów w stosunku do jonów Zn(II) , Cu(I) , Cu(II) , Fe(II) i Fe(III) . W badaniach wstępnych określono zdolności ekstrakcyjne otrzymanych reagentów w stosunku do w/w jonów metali. W przypadku jonów Zn(II) , Cu(I) i Cu(II) były to roztwory wodne o $\text{pH}=3.5$, natomiast dla Fe(II) i Fe(III) roztwory o $\text{pH}=0.5$. Następnie przeprowadzono



badania w celu określenia wpływu czasu kontaktu faz, stężenia HCl, jonów metali, jonów chlorkowych i ekstrahenta na procent ekstrakcji. Określono również optymalne warunki reekstrakcji jonów metali z naładowanej fazy organicznej. W badaniach wstępnych określono przydatność ekstrahentów takich jak: EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA, D-2-IA, D-3-IA, D-4-IA, O-2-IA, O-3-IA i O-4-IA do ekstrakcyjnego wydzielenia jonów cynku(II) z roztworów chlorkowych. Fazą organiczną był 0.1M roztwór ekstrahenta w toluenie z 10% v/v dodatkiem dekan-1-olu. Stosunek fazy organicznej do wodnej wynosił 1a czas kontaktu faz 30 min. Fazę wodną stanowił roztwór jonów cynku(II) o stężeniu 0.01 mol/dm³, stałej aktywności wody $a_w=0.832$, stałej sile jonowej 1-4 mol/dm³, stężeniu jonów chlorkowych 0-4mol/dm³ i pH=3.5. Wykazano, że związkami o najkorzystniejszych właściwościach ekstrakcyjnych w stosunku do jonów cynku(II) są D-4-IA oraz O-4-IA. Dla tych ekstrahentów w zakresie stężenia jonów chlorkowych 1-4 mol/dm³ ekstrakcja Zn(II) wynosiła 100%. Stwierdzono, że związki O-3-IA i D-3-IA ekstrahowały cynk(II) z roztworów chlorkowych o stężeniu 1-2mol/dm³ z wydajnością 84-81 oraz 64-69%. Określono czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi ekstrakcji Zn(II) z roztworów chlorkowych za pomocą ekstrahentów D-4-IA oraz O-4-IA. Fazy organiczne zawierały 0,1M ekstrahenta w heptanie lub toluenie z 10% v/v dodatkiem dekan -1-olu. Fazy wodne o pH=3.5 zawierały 0.01mol mol/dm³ jonów Zn(II) i 3.5 mol/dm³ jonów chlorkowych. Wykazano, że w przypadku ekstrahenta O-4-IA niezależnie od stosowanego rozpuszczalnika czas kontaktu faz wynoszący 15 min jest wystarczający do osiągnięcia maksimum ekstrakcji cynku(II) (98-99%). Stwierdzono, że dla związku D-4-IA ekstrakcja Zn(II) wynosi 93 i 94% już po 1 minucie kontaktu faz odpowiednio dla roztworu



heptanowego i toluenowego. Określono wpływ rozpuszczalnika i modyfikatora w przypadku ekstrahentów D-4-IA i O-4-IA. Zbadano mieszaniny toluenu lub heptanu z 10 i 30% v/v dodatkiem dekan-1-olu. Uzyskane rezultaty badań dla D-4-IA wskazują na brak znaczących różnic w efektywności ekstrakcji Zn(II) niezależnie od użytego rozpuszczalnika i stężenia modyfikatora. W przypadku ekstrahenta O-4-IA największy wpływ rozpuszczalnika i stężenia modyfikatora zaobserwowano w zakresie stężeń jonów chlorkowych 0-0.01 mol/dm³. W tym zakresie jonów chlorkowych wyniki ekstrakcji Zn(II) w których zastosowano 30% dodatek modyfikatora są ok. 25% wyższe niż dla 10% modyfikatora. Określono wpływ stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów cynku(II) przy stałym stężeniu kwasu mineralnego. Fazy wodne zawierały stałe stężenie Zn(II) 0.01 mol/dm³, HNO₃ = 0.5 mol/dm³ oraz jony chlorkowe (0-3.5 mol/dm³). Roztwory charakteryzowały się stałą aktywnością wody ($a_w=0.835$) oraz stałą siłą jonową ($I=4$ mol/dm³) regulowaną przez dodatek NaCl, LiNO₃ i NaNO₃. W badaniach również uwzględniono roztwór o składzie 0.01 mol/dm³ Zn(II), 0.5 mol/dm³ HNO₃ i 4 mol/dm³ NaCl ($a_w = 0.811$, $I= 4.5$ mol/dm³). Faza organiczna zawierała 0.1 mol/dm³ ekstrahenta w toluenie z dodatkiem 10% v/v dekan-olu. Wykazano, że w badanym zakresie stężenia jonów chlorkowych największy potencjał ekstrakcyjny w stosunku do Zn(II) wykazuje EH-4-IA. W przypadku tego ekstrahenta procent ekstrakcji Zn(II) wzrasta od 50 do 88% osiągając swoje maksimum przy stężeniu jonów chlorkowych =4 mol/dm³. Dla EH-3-IA oraz EH-4-IA przeprowadzono badania czasu potrzebnego na osiągnięcie równowagi ekstrakcji cynku(II). Zastosowane roztwory wodne zawierały 0.01 mol/dm³ Zn(II), 3.5 mol/dm³ jonów chlorkowych oraz 0.5 mol/dm³ HNO₃. Fazy organiczne składały się z 0.1 mol/dm³ ekstrahentów w



heptanie lub toluenie z 10% v/v dodatkiem dekanolu. Wykazano, że w przypadku roztworu EH-3-IA w heptanie z dodatkiem 10% v/v modyfikatora już po 1 minucie wytrząsania procent ekstrakcji Zn(II) wynosił 58%. Wydłużenie czasu kontaktu faz do 30 min przyczyniło się do wzrostu ekstrakcji do 78% i wartość ta utrzymywała się pomimo dalszego wydłużania czasu wytrząsania. Zmiana rozpuszczalnika na mieszaninę toluenu z 10% v/v dodatkiem dekan-1-olu spowodowało spadek wydajności ekstrakcji Zn(II), która po 30 minutach czasu kontaktu faz osiągnęła wartość maksymalną 64%. Określono wpływ stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji Zn(II) dla roztworów następujących związków EH-3-IA, EH-4-IA, D-3-IA oraz O-3-IA w heptanie lub toluenie z 10% dodatkiem dekan-1-olu. Stężenie ekstrahenta w fazie organicznej zmieniało się w zakresie 0.02-0.1 mol/dm³ zarówno stężenie jonów Zn(II) (0.01 mol/dm³) jak i stężenie jonów chlorkowych (3.5 mol/dm³) było stałe w fazie wodnej. Kwasowość fazy wodnej wybrana została dla konkretnych ekstrahentów w oparciu o wcześniejsze rezultaty badań. I tak w przypadku związków EH-3-IA i EH-4-IA zastosowano roztwór wodny o pH = 0.5 a dla ekstrakcji Zn(II) z użyciem O-4-IA i D-4-IA pH roztworu wynosiło 3.5.

Wykazano, że niezależnie od rodzaju stosowanego ekstrahenta oraz rozpuszczalnika ekstrakcja jonów cynku(II) rośnie ze wzrostem stężenia ekstrahenta. Stwierdzono ekstrakcję cynku(II) wynoszącą 100% dla 0.1M D-4-IA oraz 0.1M O-4-IA niezależnie od stosowanego rozpuszczalnika. Przy niższych stężeniach w/w ekstrahentów (0.04-0.09 mol/dm³) wykazano pewne różnice – związek D-4-IA ekstrahował Zn(II) z wydajnością 54-91%, natomiast O-4-IA nieco gorzej z wydajnością 40-83%. Dalsze obniżenie stężenia ekstrahentów spowodowało, że różnice pomiędzy tymi związkami oraz



rozpuszczalnikami stały się niezauważalne. Pomimo większej wydajności wydzielania jonów Zn(II) uzyskanej stosując ekstrahenty D-4-IA lub O-4-IA w porównaniu z rezultatami otrzymanymi dla związków EH-3-IA lub EH-4-IA zaobserwowano, że te pierwsze są znacznie wrażliwsze na obniżenie stężenia ekstrahenta w fazie organicznej. Określono pojemności ekstrakcyjne związków EH-3-IA, EH-4-IA, D-4-IA oraz O-4-IA dla jonów cynku(II). Fazy wodne zawierały 0.01-0.12 mol/dm³ Zn(II) i 3.5 mol/dm³ jonów chlorkowych. W przypadku ekstrakcji związkami EH-3-IA lub EH-4-IA, pH roztworu wynosiło 0.5 natomiast dla D-4-IA i O-4-IA pH=3.5. Fazy organiczne zawierały 0.1 mol/dm³ ekstrahenta w toluenie lub heptanie z 10% v/v dodatkiem dekan-1-olu. Wyznaczono zależność stężenia Zn(II) w fazie organicznej od wyjściowego jego stężenia w fazie wodnej. Stwierdzono, że najwyższą pojemność ekstrakcyjną w stosunku do jonów cynku(II) ma roztwór EH-4-IA w toluenie. Pojemność ta wynosi 0.6 mol Zn(II) na mol EH-4-IA. Wykazano, że pojemności ekstrakcyjne w/w ekstrahentów są nieznacznie większe w przypadku kiedy toluen był stosowany jako rozcieńczalnik niż heptan. Stwierdzono za pomocą badań spektroskopowych (FT-IR) fazy organicznej, że wiązania N-O oraz C=N ugrupowania imidowego są zaangażowane w tworzenie związku koordynacyjnego z jonami cynku(II). Następnie określono wpływ stężenia HCl na ekstrakcyjne wydzielanie jonów Zn(II) z roztworu chlorkowego za pomocą 9 ekstrahentów. W tym celu zastosowano fazy wodne zarówno o stałym stężeniu jonów Zn(II) (0.01mol/dm³) jak i jonów chlorkowych (xM HCl + yM NaCl) równym 4 mol/dm³ regulowanym za pomocą dodatku chlorku sodu. Najwyższą ekstrakcję jonów Zn(II) uzyskano z roztworu o składzie 0.5M HCl + 3.5M NaCl za pomocą związków EH-3-IA oraz EH-4-IA. Wykazano, że wzrost stężenia



HCl w fazie wodnej przyczynił się do zmniejszenia %E jonów Zn(II). Stwierdzono, że największą zdolnością do transportu HCl charakteryzował się związek EH-4-IA przenoszący 0.63 mol HCl na mol ekstrahenta. Wskazuje to na udział HCl w koordynacji jonu Zn(II). Wykazano, że zwiększenie stężenia HCl w fazie wodnej powyżej 0.5 mol/dm^3 sprzyja tworzeniu się chlorowodoru pirydyny, a tym samym obniża efektywność ekstrakcji jonów Zn(II). Wynika to z zablokowania pirydynowego atomu azotu zdolnego do tworzenia wiązania koordynacyjnego z jonami Zn(II). Przeprowadzone badania spektroskopowe (FT-IR) potwierdziły tworzenie się chlorowodoru pirydyny w fazie organicznej. Z punktu widzenia aplikacyjnego bardzo ważna jest reekstrakcja Zn(II) z naładowanej fazy organicznej. Proces reekstrakcji Zn(II) z fazy organicznej prowadzono za pomocą H_2O , Na_2SO_4 (0.1, 1, 5%), NaNO_3 (0.1, 1, 5%), HNO_3 (0.1, 1, 5%) oraz 5% HCL w czasie 30 min przy stosunku fazy wodnej do organicznej równym 1 i temperaturze 23°C . Stwierdzono, że w przypadku związku EH-4-IA w toluenie 100% odzysk Zn(II) był możliwy przy zastosowaniu 1% Na_2SO_4 lub 1% NaNO_3 jako fazy odbierającej, oraz 5% Na_2SO_4 lub 5% NaNO_3 z roztworu heptanowego. Najlepszą fazą odbierającą dla ekstrahenta EH-3-IA była woda dejonizowana pozwalająca w pierwszym stopniu reekstrakcji na odzysk 71% Zn(II) z roztworu toluenowego i 82% z roztworu heptanowego. Obie fazy organiczne poddano drugiemu stopniowi reekstrakcji za pomocą wody uzyskując 99 i 100% odzysku Zn(II) odpowiednio dla roztworu toluenowego i heptanowego. Moim zdaniem szkoda, że Doktorantka do reekstrakcji jonów Zn(II) z naładowanych faz ekstrahentów nie zastosowała amoniaku. Hydrofobowe N-alkilooksypirydynokarboksyimidoamidowe związki mogą tworzyć kompleksy z jonami Zn(II) zarówno



według mechanizmu solwatacyjnego jak i anionowymiennego. Analizę stechiometrii ekstrahowanego związku koordynacyjnego Zn(II) przeprowadzono metodą graficzną w oparciu o wykresy zależności współczynników podziału od stężenia jonów Zn(II), ekstrahenta i jonów chlorkowych. I tak w przypadku EH-3-IA rozpuszczonego w toluenie stosunek molowy Zn(II):L wynosi 1:2. Zastosowanie roztworu heptanowego w/w ekstrahenta wpłynęło na zmianę stosunku Zn(II):L wynoszącego 1:1. Stwierdzono, że dla EH-4-IA niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika stosunek molowy Zn(II):L wynosi 1:2. Otrzymano związki koordynacyjne Zn(II) z ekstrahentami EH-4-IA, D-4-IA i O-4-IA oraz określono ich wzory stechiometryczne $(\text{ZnCl}_3\text{H}(\text{EH-4-IA})_2)$, $\text{ZnCl}_4\text{H}_2(\text{D-4-IA})_2$ oraz $\text{ZnCl}_4\text{H}_2(\text{O-4-IA})_2$. Uzyskane wyniki analizy elementarnej potwierdzają jonowymienny mechanizm ekstrakcji kompleksów chlorkowych Zn(II) za pomocą w/w ekstrahentów.

W badaniach wstępnych prowadzono ekstrakcyjne wydzielanie jonów Cu(II) z roztworów chlorkowych charakteryzujących się stałą siłą jonową, aktywnością wody oraz wartością pH ($I=4\text{mol}/\text{dm}^3$, $a_w=0.832$, $\text{pH}=3.5$). Fazami organicznymi były poszczególne ekstrahenty rozpuszczone w toluenie z dodatkiem 10% v/v dekan-1-olu. Przetestowano przydatność 9 związków do ekstrakcyjnego wydzielania Cu(II) z układów chlorkowych. Wykazano, że ekstrahentami zdolnymi do przemieszczenia jonów Cu(II) do fazy organicznej były EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA, O-2-IA, O-3-IA oraz O-4-IA. Stwierdzono, że w przypadku związku O-3-IA uzyskano najwyższą wydajność ekstrakcji Cu(II), która wzrasta z 19 do 100% wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych z 0 do $1.5\text{mol}/\text{dm}^3$. W przypadku związków z łańcuchem etyloheksylowym (EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA) oraz oktylowym (O-2-IA, O-3-



IA, 0-4-IA) określono wpływ czasu kontaktu faz na ustalenie się stanu równowagi ekstrakcji jonów Cu(II). Wykazano, że czasem niezbędnym do osiągnięcia równowagi ekstrakcji jest 30 min. Stwierdzono, że w przypadku ekstrahentów EH-2-IA, EH-3-IA, EH-4-IA, O-2-IA, O-3-IA oraz O-4-IA ekstrakcja Cu(II) wzrastała 86-99%, 50-70%, 70-95%, 87-95%, 93-99%, 31-56% wraz z wydłużeniem czasu wytrząsania z 1 do 30 min. Zbadano wpływ stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję jonów Cu(II) przy stałym stężeniu HNO_3 -0.5mol/dm³. Fazy wodne i organiczne były analogiczne jak w przypadku ekstrakcji Zn(II). Najlepszymi ekstrahentami Cu(II) okazały się EH-4-IA (wydajność do 98% z roztworów chlorkowych 0-0.5 mol/dm³) oraz 0-3-IA (wydajność powyżej 97% w zakresie stężeń jonów chlorkowych 0.5-4mol/dm³). Określono wpływ stężenia (0.006-0.1 mol/dm³) i rodzaju ekstrahenta na wydajność ekstrakcji Cu(II) z roztworów chlorkowych. Wykazano, że spośród badanych związków najlepszymi właściwościami ekstrakcyjnymi w stosunku do Cu(II) charakteryzują się EH-2-IA oraz 0-2-IA zdolne do ponad 90% ekstrakcji już przy stężeniu 0.05 i 0.04mol/dm³. Stwierdzono, że najwyższą pojemnością ekstrakcyjną w stosunku do Cu(II) wynoszącą 0.43mol jonów Cu(II) na 1mol ekstrahenta charakteryzują się związki EH-3-IA i 0-2-IA. Określono wpływ stężenia HCl na ekstrakcję Cu(II) z roztworów chlorkowych (xM HCl + yM NaCl). Stwierdzono, że spośród badanych ekstrahentów najlepszymi właściwościami ekstrakcyjnymi w stosunku do Cu(II) charakteryzuje się D-2-IA. Dla tego związku wydajność ekstrakcji Cu(II) rośnie od 4 do 74% przy wzroście stężenia HCl w fazie wodnej z 0 do 4 mol/dm³. Przeprowadzono również dodatkowe badania nad ekstrakcyjnym wydzielaniem Cu(II) z 0.01-6M roztworów HCl. Wykazano, że największą ilością przeniesionego HCl



charakteryzował się 0-2-IA będący w stanie przetransportować 1 mol HCl na mol 0-2-IA. Ponadto zbadano bardzo ważny z punktu widzenia aplikacyjnego proces reekstrakcji Cu(II) z naładowanych faz organicznych po procesie ekstrakcji. Fazy organiczne i wodne oraz odczynniki stosowane do reekstrakcji były analogiczne jak dla Zn(II). Wykazano, że stosowanie następujących faz organicznych i odbierających pozwoli na 100% odzysk Cu(II): EH-2-IA-5% Na₂SO₄ lub 5% NaNO₃, EH-3-IA -1% HNO₃, O-3-IA -5% Na₂SO₄ oraz EH-4-IA- H₂O, 0.1-1% Na₂SO₄, 0.1, 1 i 5% NaNO₃, 0.1 i 1% HNO₃ i 5%HCl. Określono mechanizm ekstrakcji jonów Cu(II) z roztworów chlorkowo-azotanowych. Ze względu na fakt, że ekstrakcja z zastosowaniem w/w ekstrahentów zachodzi tym lepiej im wyższe jest stężenie jonów chlorkowych, jony Cu(II) ekstrahowane są najprawdopodobniej w postaci CuCl₂ oraz CuCl₃⁻. Dane uzyskane podczas ekstrakcji pozwoliły na obliczenie współczynników D oraz ich zależności od stężenia Cu(II), jonów chlorkowych i ekstrahenta. Analiza stechiometrii ekstrahowanego kompleksu Cu(II) została przeprowadzona metodą graficzną. Określono zależność logarymiczną współczynnika podziału D od stężenia ekstrahenta. Wyznaczone wartości współczynników kierunkowych prostej wynoszą odpowiednio dla: EH-2-IA - 3.85 (co świadczy o zaangażowaniu 4 cząsteczek ekstrahenta w tworzenie kompleksów z Cu(II)), EH-3-IA -1.48 (1 cząsteczka ekstrahenta jest zaangażowana w tworzenie kompleksu z Cu(II)), EH-4-IA -2.38 (2 cząsteczki ekstrahenta są zaangażowane w tworzenie kompleksu z Cu(II)), 0-2-IA -2.38 (2 cząsteczki ekstrahenta są zaangażowane w tworzenie kompleksu z Cu(II)), 0-3-IA- 3.62 (4 cząsteczki ekstrahenta są zaangażowane w tworzenie kompleksu z Cu(II)) oraz 0-4IA -2.63 (2 cząsteczki ekstrahenta są zaangażowane w tworzenie



kompleksu z Cu(II). Przeprowadzono analizę elementarną związków Cu(II) z 0-2-IA oraz EH-4-IA. Wykazano, że wyniki uzyskane na drodze analizy elementarnej są zgodne z tymi jakie otrzymano stosując analizę graficzną. Analiza wykazała, że badane związki tworzą z Cu(II) kompleksy monordzeniowe w które zaangażowane są dwie cząsteczki ekstrahenta. Rzeczywiste roztwory potrawienne oprócz Cu(II) zawierają Cu(I) oraz m.in HCl i NaCl. Do ekstrakcyjnego wydzielania Cu(I) lub Cu(I)+Cu(II) zastosowano ekstrahent 0-2-IA rozpuszczony w toluenie, a także w toluenie lub heptanie z 10% dodatkiem dekan-1-olu. Określono wpływ czasu wytrząsania, stężenia NaCl przy stałym stężeniu jonów chlorkowych, stężenia HCl przy zmiennym stężeniu jonów chlorkowych, stężenia ekstrahenta, stężenia Cu(I) i Cu(II) oraz stężenia Cu(I) na wydzielanie Cu(I, II) na efektywność ekstrakcji. Analizę stechiometrii ekstrahowanego kompleksu Cu(I) przeprowadzono metodą graficzną. Zaproponowano wzór stechiometryczny tego związku koordynacyjnego w postaci $\text{CuCl}_4\text{H}_3(\text{O-2-IA})_2$. Do reekstrakcji jonów Cu(I, II) z naładowanej fazy organicznej zastosowano wodę 0.1 i 5% HCl oraz 1, 5 i 10% H_2SO_4 . Stwierdzono, że zastosowanie do tego celu 10% H_2SO_4 pozwoliło na odzysk 87% sumy jonów Cu(I) i Cu(II).

Do ekstrakcyjnego wydzielania Fe(III) z roztworów chlorkowych zastosowano związki EH-2-IA oraz EH-3-IA. Określono wpływ czasu kontaktu faz, stężenia jonów chlorkowych przy stałym stężeniu kwasu mineralnego, pojemność ekstrakcyjną oraz stężenia HCl przy stałym i zmiennym stężeniu jonów chlorkowych. Określono reekstrakcję Fe(III) z 0.1M roztworu EH-4-IA w toluenie z dodatkiem 10% v/v dekan-1-olu. Do reekstrakcji Fe(III) zastosowano: H_2O , 1 i 5% Na_2SO_4 , 1 i 5% NaNO_3 , 1 i 5% HNO_3 oraz 5% HCl. Wykazano, że



najkorzystniejszym w procesie reekstrakcji związkiem okazał się 5%Na₂SO₄. W wyniku 2-stopniowej reekstrakcji uzyskano 83% odzysk Fe(III). Stwierdzono za pomocą metody graficznej oraz analizy elementarnej, że jony Fe(III) są ekstrahowane w postaci kompleksu FeCl₃(EH-4-IA)₂.

Roztwory odpadowe mogą zawierać nie tylko jony Fe(III) ale również Fe(II). Np. roztwory powstałe po wytrawianiu stali zawierają do 204g/dm³ Fe(II) oraz niewielkie ilości Fe(III). Z tego powodu zbadano przydatność ekstrahentów EH-2-IA, EH-3-IA i EH-4-IA do wydzielania jonów Fe(II) z fazy wodnej zawierającej 0.01 mol/dm³ Fe(II), 3.5mol/dm³ jonów chlorkowych oraz 0.5mol/dm³ HNO₃. Fazami organicznymi były 10% roztwory w/w ekstrahentów w toluenie z 10% dodatkiem dekan-1-olu. Otrzymane wyniki ekstrakcji były następujące: 8% dla EH-2-IA, 10% dla EH-3-IA oraz 4% dla EH-4-IA. Uzyskane rezultaty wskazują na niewielkie zdolności w/w związków do przenoszenia Fe(II). Ze względu, że zarówno ekstrakcja Fe(II) jak i Fe(III) jest niewielka podjęto próby selektywnego odzysku jonów Zn(II) oraz Cu(II) z roztworu polimetalicznego. W oparciu o wcześniejsze badania określono przydatność 0.1M roztworów ekstrahentów EH-2-IA, EH-3-IA i EH-4-IA w toluenie lub heptanie z 10% v/v dodatkiem dekan-1-olu do selektywnego wydzielania jonów metali z roztworów wodnych zawierających jony Fe(III) i Cu(II) lub Zn(II). Zastosowane fazy wodne zawierały stałe stężenie jonów metali (0.01 mol/dm³) oraz zmienne stężenie kwasu chlorowodorowego (0.01-6M). Wykazano, że warunkiem selektywnej ekstrakcji Zn(II) za pomocą toluenowego roztworu 0-4-IA z roztworu zawierającego również jony Fe(III) jest optymalne stężenie HCl wynoszące 6mol/dm³. W tych warunkach procent ekstrakcji wynosi 78% dla Zn(II) i 0% dla Fe(III). Współczynnik separacji S_{Zn/Fe}



przy tym stężenie HCl jest równy 2131. Wykazano, że w wyniku dwu stopniowej ekstrakcji można usunąć z fazy wodnej 100% Zn(II). Jony Zn(II) można skutecznie reekstrahować z fazy organicznej za pomocą 1% Na₂SO₄. Znacznie gorsze rezultaty usuwania Zn(II) uzyskano stosując EH-4-IA rozpuszczony w heptanie. Współczynnik separacji $S_{Zn/Fe}=2$, co wskazuje na brak możliwości rozdzielania jonów metali. Kolejnym etapem badań było określenie selektywności EH-4-IA w stosunku do jonów Cu(II) w obecności Fe(III). Wykazano, że selektywne rozdzielanie jonów Cu(II) od Fe(III) możliwe jest jedynie w przypadku EH-4-IA w toluenie kiedy stężenie HCl wynosi 6mol/dm³. W tych warunkach EH-4-IA ekstrahuje 38% Cu(II) i 0% Fe(III). Współczynnik separacji dla stężenia [HCl]=6mol/dm³ wynosi 387. Część eksperymentalną kończą badania usuwania Zn(II) w układzie membranowym HF oraz za pomocą mikroekstrakcji. Wykazano, że w układzie membranowym HF związek EH-4-IA wynosi 95% Zn(II) z fazy zasilającej o stężeniu 1g/dm³ Zn(II) w czasie 60 min. Stwierdzono, że zastosowanie 1% Na₂SO₄ jako fazy odbierającej umożliwiło odzysk 81% Zn(II). Wartość wyznaczonego współczynnika masy nie pozwala na uznanie tego związku za efektywny przenośnik jonów Zn(II) w układzie HF.

Rozprawę mgr inż. Irminy Wojciechowskiej należy ocenić pod kątem zawartych w niej rezultatów badań jako źródło eksperymentalnych danych, które wraz z przedstawioną interpretacją przyczynią się do dalszego rozwoju fizykochemii procesów ekstrakcyjnych i membranowych wydzielania jonów metali z wód i ścieków przemysłowych. Doktorantka w pełni opanowała szereg technik instrumentalnych i uzyskała nowe wyniki istotne zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia.



Reasumując przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane przez art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 z dnia 30 sierpnia 2018r., art. 219.

Biorąc powyższe pod uwagę stawiam wniosek Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Irminy Wojciechowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie w przekonaniu o wysokiej wartości merytorycznej rozprawy zawierającej elementy nowości naukowej popartej bardzo dużym dorobkiem naukowym wnioskuję o jej wyróżnienie stosowną nagrodą.

Lublin, 21.02.2022


Prof. dr hab. Zbigniew Hubicki

