



POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

***Od zużytych katalizatorów samochodowych
do aktywnych cząstek platynowców (PGM)***

mgr inż. Zuzanna Wolańczyk

Promotor:
dr hab. inż. Magdalena Regel-Rosocka, prof. PP

Promotor pomocniczy:
dr inż. Martyna Rzelewska-Piekut

Poznań 2023

Pragnę serdecznie podziękować:
dr hab. inż. Magdalenie Regel-Rosockiej, prof. PP
oraz
dr inż. Martynie Rzelewskiej-Piekut,
za nieocenioną pomoc, poświęcony czas,
cenne porady oraz okazaną cierpliwość
i wyrozumiałość podczas realizowania badań
i pisania niniejszej pracy doktorskiej.

*Pragnę również podziękować:
dr hab. inż. Joannie Zembruskiej,
prof. dr hab. inż. Ryszardowi Cierpiszewskiemu,
dr Bartoszowi Tylkowskiemu,
za współpracę i cenną pomoc w realizacji badań.*

*Pracę dedykuję mojemu **mężowi Jakubowi**, **mamie Małgorzacie**,
a w szczególności mojemu zmarłemu **tacie Grzegorzowi**,
w podziękowaniu za nieustanne wsparcie, wiarę we mnie i moje możliwości,
nieustanne zrozumienie i pomoc w realizacji moich planów.*

Spis treści

I WSTĘP	8
II CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
II.1. PLATYNOWCE	9
II.1.1. CHARAKTERYSTYKA PLATYNOWCÓW	9
II.1.2. ŹRÓDŁA I ZASTOSOWANIE PLATYNOWCÓW	11
II.2. KATALIZATORY SAMOCHODOWE	15
II.2.1. RODZAJE I SKŁAD KATALIZATORÓW SAMOCHODOWYCH	15
II.2.2. SPOSOBY ODZYSKU METALI Z KATALIZATORÓW SAMOCHODOWYCH.....	18
II.3. ŁUGOWANIE	24
II.3.1. CHARAKTERYSTYKA ŁUGOWANIA	24
II.3.2. CZYNNIKI ŁUGUJĄCE METALE SZLACHETNE	27
II.4. EKSTRAKCJA I REEKSTRAKCJA	34
II.4.1. CHARAKTERYSTYKA EKSTRAKCJI I REEKSTRAKCJI	34
II.4.2. EKSTRAHENTY PLATYNOWCÓW Z ROZTWORÓW MODELOWYCH I RZECZYWISTYCH	38
II.4.3. REEKSTRAHENTY PLATYNOWCÓW Z ROZTWORÓW MODELOWYCH I RZECZYWISTYCH	43
II.5. NANOCZĄSTKI	44
II.5.1. CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE NANOCZĄSTEK	44
II.5.2. METODY OTRZYMYWANIA NANOCZĄSTEK	49
II.6. NANOCZĄSTKI PLATYNOWCÓW	54
II.6.1. CZYNNIKI REDUKUJĄCE	54
II.6.2. ROZTWORY STABILIZUJĄCE	56
II.6.3. NOŚNIKI	59
II.6.4. NANOCZĄSTKI PLATYNOWCÓW STOSOWANE W KATALIZIE.....	63
III. CEL PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE.....	66
IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	68
IV.1. METODYKA BADAŃ	68
IV.1.1. CHARAKTERYSTYKA STOSOWANYCH ODCZYNNIKÓW	68
IV.1.2. STOSOWANA APARATURA BADAWCZA	74
IV.1.3. PRZYGOTOWANIE ROZTWORÓW	75
IV.1.4. SCHEMAT PROWADZONYCH BADAŃ	77
IV.1.5. OKREŚLENIE SKŁADU KATALIZATORA SAMOCHODOWEGO	78
IV.1.6. ŁUGOWANIE JONÓW METALI ZE ZUŻYTYCH KATALIZATORÓW SAMOCHODOWYCH KWASAMI KARBOKSYLOWYMI (I STOPIEŃ ŁUGOWANIA).....	80
IV.1.7. ŁUGOWANIE JONÓW METALI ZE ZUŻYTYCH KATALIZATORÓW SAMOCHODOWYCH KWASAMI MINERALNYMI (II STOPIEŃ ŁUGOWANIA)	81
IV.1.8. EKSTRAKCJA I REEKSTRAKCJA	83
IV.1.9. STRĄCANIE NANOCZĄSTEK BEZ NOŚNIKA	83
IV.1.10. STRĄCANIE NANOCZĄSTEK PGM NA NOŚNIKU	84
IV.1.11. REAKCJA KATALITYCZNA REDUKCJI 4-NITROFENOLU	85

IV.1.12. REAKCJA KATALITYCZNA DEGRADACJI IBUPROFENU	86
IV.2. METODY ANALITYCZNE.....	87
IV.2.1. ABSORPCYJNA SPEKTROMETRIA ATOMOWA (AAS)	87
IV.2.2. SPEKTROSKOPIA UV-VIS	87
IV.2.3. INNE TECHNIKI BADAWCZE	88
V. WYNIKI BADAŃ.....	92
V.1. I STOPIEŃ ŁUGOWANIA.....	92
V.1.1. WPŁYW RODZAJU KWASU KARBOKSYLOWEGO	92
V.1.2. WPŁYW TEMPERATURY	94
V.1.3. WPŁYW CZASU PROWADZENIA ŁUGOWANIA.....	96
V.1.4. WPŁYW STĘŻENIA CZYNNIKA ŁUGUJĄCEGO	99
V.1.5. WPŁYW DODATKU UTLENIACZA H ₂ O ₂	104
V.1.6. PORÓWNANIE SKUTECZNOŚCI ŁUGOWANIA JONÓW METALI Z RÓŻNYCH KATALIZATORÓW	110
V.2. II STOPIEŃ ŁUGOWANIA	111
V.2.1. ŁUGOWANIE PGM MIESZANINAMI KWASÓW MINERALNYCH I UTLENIACZA	111
V.2.2. WPŁYW TEMPERATURY I RODZAJU KWASU NA EFEKTYWNOŚĆ ŁUGOWANIA PGM	113
V.2.3. WPŁYW STOSUNKU FAZY WODNEJ DO STAŁEJ	114
V.2.4. PORÓWNANIE SKUTECZNOŚCI ŁUGOWANIA PGM Z RÓŻNYCH KATALIZATORÓW	117
V.3. EKSTRAKCJA-REEKSTRAKCJA PGM CZWARTORZĘDOWYMI SOLAMI PIRYDINIOWYMI I FOSFONIOWYMI	119
V.3.1. JEDNOSKŁADNIKOWE ROZTWORY MODELOWE	119
V.3.2. DWUSKŁADNIKOWE ROZTWORY MODELOWE	128
V.3.3. ROZTWORY RZECZYWISTE.....	130
V.4. PROPONOWANY SCHEMAT ODZYSKU METALI ZE ZUŻYTYCH KATALIZATORÓW SAMOCHODOWYCH.....	141
V.5. STRĄCANIE NANOCZĄSTEK PGM-NP	144
V.5.1. STRĄCANIE PGM Z JEDNOSKŁADNIKOWYCH ROZTWORÓW MODELOWE.....	145
<i>V.5.1.1. Wpływ stężenia PVP</i>	<i>145</i>
<i>V.5.1.2. Wpływ rodzaju i ilości reduktora.....</i>	<i>148</i>
V.5.2. STRĄCANIE PGM/PGM Z ROZTWORÓW DWUSKŁADNIKOWYCH.....	150
V.5.3. STRĄCANIE PGM/METAL NIESZLACHETNY Z ROZTWORÓW DWUSKŁADNIKOWYCH	151
V.5.4. STRĄCANIE PGM Z MODELOWEGO ROZTWORU TRZYSKŁADNIKOWEGO	152
V.5.5. STRĄCANIE PGM Z ROZTWORÓW RZECZYWISTYCH	153
V.6. CHARAKTERYSTYKA PGM.....	155
V.6.1. CHARAKTERYSTYKA PGM OTRZYMANÝCH Z MODELOWYCH ROZTWORÓW JEDNO- I DWUSKŁADNIKOWYCH PGM/PGM.....	155
V.6.2. CHARAKTERYSTYKA PGM Z ROZTWORÓW DWUSKŁADNIKOWYCH PGM/METAL NIESZLACHETNY I RZECZYWISTYCH	166
V.7. STRĄCANIE KATALIZATORA PGM@TiO₂.....	170

V.7.1. STRĄCANIE Z ROZTWORÓW MODELOWYCH	170
V.7.1.1. <i>Wpływ pH na strącanie PGM@TiO₂</i>	170
V.7.1.2. <i>Charakterystyka PGM@TiO₂ otrzymanych z roztworów modelowych</i> ...	172
V.7.2. STRĄCANIE PGM@TiO ₂ Z ROZTWORÓW RZECZYWISTYCH.....	177
V.8. REAKCJA REDUKCJI 4-NF DO 4-AF	179
V.8.1. REAKCJA Z UŻYCIEM KATALIZATORA JEDNOSKŁADNIKOWEGO	179
V.8.2. REAKCJA Z UŻYCIEM KATALIZATORA DWU- LUB TRZYSKŁADNIKOWEGO	180
V.8.3. REAKCJA Z UŻYCIEM KATALIZATORA PGM@TiO ₂ Z ROZTWORU MODELOWEGO	183
V.8.4. REAKCJA Z UŻYCIEM KATALIZATORA PGM@TiO ₂ OTRZYMANEGO Z ROZTWORU RZECZYWISTEGO	185
V.8.5. REAKCJA Z UŻYCIEM PGM-NP Z ROZTWORU RZECZYWISTEGO.....	187
V.9. REAKCJA DEGRADACJI IB.....	189
V.10. ANALIZA STATYSTYCZNA	198
VI. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	202
VII. DORÓBEK NAUKOWY	205
VIII. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM	211
IX. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM.....	213
X. LITERATURA	215

I Wstęp

Ciągły postęp technologiczny przyczynia się do stale rosnącego popytu na metale. Do jednych z najważniejszych metali stosowanych w przemyśle zalicza się platynowce (PGM – *platinum group metals*). Naturalne źródła PGM są ograniczone, dlatego szuka się nowych rozwiązań, w celu ich odzyskiwania z materiałów odpadowych. Platynowce wykorzystuje się w różnych sektorach przemysłu, głównie jako katalizatory, zarówno petrochemiczne, jak i samochodowe. Obecnie w Polsce skupuje się zużyte katalizatory samochodowe, natomiast nie ma firmy, która zajmowałaby się odzyskiem PGM.

Do odzysku PGM z surowców naturalnych i wtórnych stosuje się metody hydrometalurgiczne i pirometalurgiczne. Metody hydrometalurgiczne uważa się za bardziej korzystne z punktu widzenia środowiska, w porównaniu z pirometalurgicznymi, ponieważ podczas procesu wytwarza się znacznie mniej odpadów w postaci stałej i gazowej oraz zużywa się mniej energii. PGM – klasyfikowane są jako surowce krytyczne (CRM – *critical raw materials*) ze względu na ich duże znaczenie gospodarcze i strategiczne, dlatego ważne jest opracowanie nowych i wydajnych metod odzysku metali, a także znalezienie zastosowania dla metali pochodzących z recyklingu. Taką propozycją wykorzystania odzyskanych platynowców może być wytwarzanie nanocząstek (NP) do zastosowań katalitycznych. NP cieszą się dużym zainteresowaniem naukowców, ponieważ mają wyjątkowe właściwości, takie jak dużą powierzchnię względem objętości oraz zwiększoną reaktywność, w porównaniu do ich odpowiedników o większym rozmiarze.

Zakres niniejszej pracy obejmuje innowacyjne podejście do odzysku PGM polegające na połączeniu hydrometalurgicznego odzysku PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych ze strącaniem aktywnych katalitycznie nanocząstek PGM z roztworów uzyskanych w zaproponowanym procesie. Wyniki przeprowadzonych badań przyczynią się do poszerzenia wiedzy na temat recyklingu platynowców oraz pozwolą opracować warunki skutecznego strącania nanocząstek PGM z roztworów rzeczywistych, a także sprawdzić aktywność katalityczną takich NP. Tematyka tej pracy doktorskiej wpisuje się w aktualną problematykę związaną z poszukiwaniem alternatywnych surowców pierwiastków krytycznych, a także z gospodarką o obiegu zamkniętym (GOZ).

II Część teoretyczna

II.1. Platynowce

II.1.1. Charakterystyka platynowców

Do grupy platynowców zalicza się 6 pierwiastków, które można podzielić na dwie podgrupy. Do platynowców ciężkich należy platyna, iryd i osm (Pt, Ir i Os), natomiast do lekkich: pallad, rod oraz ruten (Pd, Rh i Ru). Podział metali wynika z różnicy gęstości tych pierwiastków [1-3]. W tabeli 1 przedstawiono właściwości platynowców.

Tabela 1. Właściwości fizyczne, chemiczne i mechaniczne PGM [1-3]

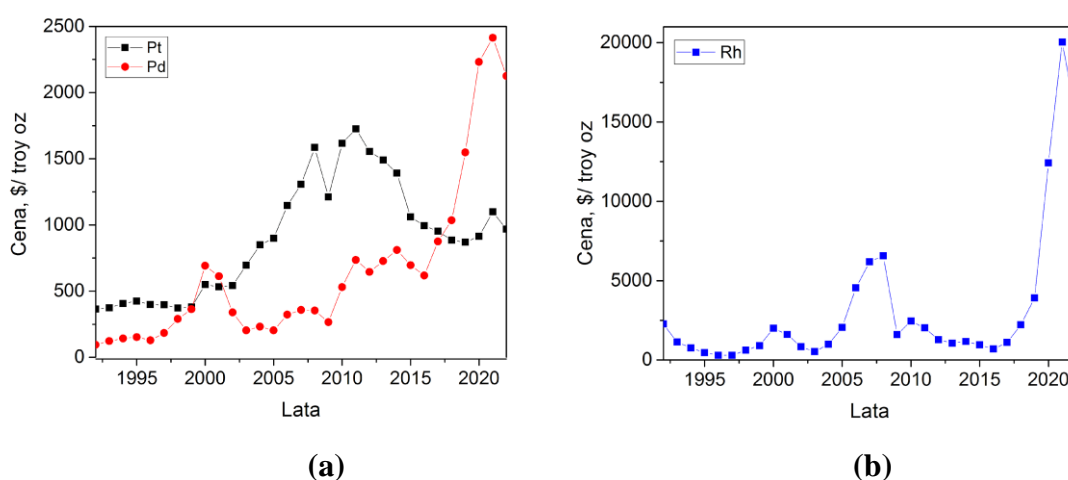
Właściwości	Pierwiastek chemiczny					
	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os
Liczba atomowa	78	46	45	44	77	76
Liczba masowa	195,08	106,42	102,91	101,07	192,22	190,23
Gęstość w 25°C, g/cm ³	21,45	12,02	12,41	12,45	22,65	22,61
Temperatura topnienia, °C	1769	1554	1960	2310	2443	3050
Temperatura wrzenia, °C	3825	3125	3730	3900	4500	5030
Twardość w skali Mohsa	4-4,5	4,75	5,5	6,5	6,5	7
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, K ⁻¹	8,9·10 ⁻⁶	11,67·10 ⁻⁶	8·10 ⁻⁶	-	-	5·10 ⁻⁶

PGM wyróżniają się cennymi właściwościami, takimi jak wysoka temperatura topnienia i wrzenia, odporność na korozję, a także niski wskaźnik rozszerzalności cieplnej. Ze względu na swoje unikalne właściwości znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu (Rozdział II.1.2) [1-3].

Platynowce były wykorzystywane już w starożytności, jednak pierwsze dokładne opisy i informacje o ich właściwościach pojawiły się w Europie około XVI wieku [4]. W 1557 roku pojawiła się pierwsza informacja o platynie, jako metalu niemożliwym do stopienia, natomiast pierwsze badania naukowe dotyczące Pt opublikowano dopiero w 1750 roku. Rok później Pt została zakwalifikowana do grupy metali szlachetnych jako pierwszy metal z grupy platynowców. Platyną zainteresowano się dopiero w XX wieku, kiedy opatentowano metodę katalitycznego utleniania NH₃ do HNO₃. W przypadku palladu, pierwsze informacje pojawiły się w 1802 roku, a rok później opublikowano

pierwszy artykuł na temat Os i Ir w Akademii Nauk w Londynie (Towarzystwo Królewskie). W 1803 roku odkryto Rh, natomiast Ru opisano jako ostatni z platynowców w 1844 roku [4].

Na przestrzeni lat wartość i przeznaczenie metali szlachetnych ulegały zmianie. Aktualnie są one szeroko używane w różnych gałęziach przemysłu, przez co popyt na nie stale rośnie, a zasoby złóż naturalnych się kurczą. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany cen Pt, Pd i Rh w ciągu ostatnich trzydziestu lat.



Rysunek 1. Ceny platynowców (a) Pt i Pd i (b) Rh od 1992 do 2022 roku, opracowanie własne na podstawie danych z Johnson Matthey [5] (1 uncja trojańska (troy oz) = 31,1g)

Różnice cen pomiędzy poszczególnymi PGM wynikają z popytu i podaży związanych z ich zastosowaniem w przemyśle, a także z zapotrzebowania na te metale w celu inwestycyjnym. Pierwsze skoki cen metali szlachetnych zarejestrowano podczas I Wojny Światowej, gdy do produkcji materiałów wybuchowych i świec zapłonowych zaczęto wykorzystywać Pt i Pd. Kolejny wzrost cen platynowców na świecie odnotowano w latach 70. Została wówczas wprowadzona ustawa dotycząca zanieczyszczeń powietrza, która miała bezpośredni wpływ na popyt na PGM. Katalizatory samochodowe, których składnikiem aktywnym są PGM, zostały po raz pierwszy wprowadzone do użytku w 1975 roku w USA, a rok później w Japonii. W 1997 roku obowiązek posiadania katalizatora wprowadzono w krajach Unii Europejskiej oraz w Polsce. Kolejny wzrost cen Pd miał miejsce pod koniec lat 90., kiedy producenci katalizatorów samochodowych zaczęli wykorzystywać większe ilości Pd niż Pt, ze względu na bardziej efektywną redukcję

emisji węglowodorów i jego niższą cenę niż cena Pt. Pod koniec lat 90. zapasy Pd z Rosji, z ówczesnych pokładów naturalnych, były na wyczerpaniu. Spowodowało to znaczny skok ceny Pd powodując, że stał się on pierwszy raz droższy niż Pt i Au. Kolejnym czynnikiem, napędzającym popyt na metale, było wprowadzenie w 2007 roku funduszu inwestycyjnego metali szlachetnych, notowanego na giełdzie (ETF, ang. *exchange traded fund*). Z powodu rosnącego popytu na PGM nastąpił szok podażowy. W 2008 roku, ze względu na niedobory energii elektrycznej w RPA, zamknięto kopalnie metali szlachetnych na kilka dni, co spowodowało gwałtowny wzrost cen Pt, Pd i Rh. Wznowienie wydobywania, a następnie globalny kryzys gospodarczy w 2008 roku, spowodowały załamanie cen platynowców. Od 2018 roku odnotowano wyraźny wzrost cen Pd i Rh. W ramach Porozumienia Paryskiego (ang. *Paris Agreement*, 2016 rok) Europa i inne kraje, takie jak USA, Indie, Chiny i Japonia, zobowiązały się do zaostrzenia norm dotyczących zanieczyszczenia powietrza, poprzez stosowanie katalizatorów na bazie PGM w celu redukcji emisji toksycznych gazów. Dodatkowo na cenę Rh wpłynął spadek produkcji rodu w RPA (z 80 do 90% całkowitej światowej produkcji) w 2019 roku. Kolejnym czynnikiem, mającym wpływ na aktualną cenę metali, była pandemia SARS-CoV-2 oraz sankcje gospodarcze nałożone na Rosję, jako konsekwencja wojny wywołanej w Ukrainie przez Rosję [4, 6-8].

II.1.2 Źródła i zastosowanie platynowców

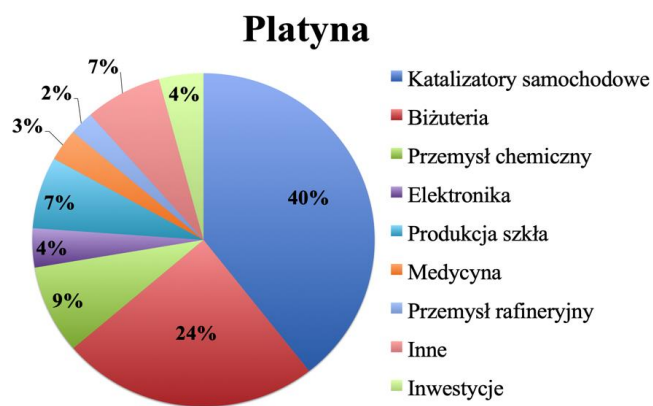
Na podstawie badań geologicznych ustalono, że zawartość platynowców w skorupie ziemskiej jest na poziomie $10^{-6}\%$. Dostępne zasoby naturalne PGM szacuje się na około 200 lat wydobywania. Wyjątkiem jest Pd, którego naturalne pokłady zapewnią dostawy metalu na około 100 lat. Roczna produkcja w wysokości 190 t/rok Pt i 217 t/rok Pd, w połączeniu z recyklingiem 65,4 t/rok Pt i 97,2 t/rok Pd, zaspokaja obecne zapotrzebowanie na te metale na rynku. Najbogatsze złoża rud platynowców występują w Kanadzie, Rosji, RPA, Stanach Zjednoczonych i Zimbabwie [9]. W tabeli 2 przedstawiono zawartość PGM w g/t w różnych miejscach wydobywania, a także szacowane rezerwy PGM.

Tabela 2. Zawartość PGM w złożach wydobywanych w różnych miejscach na świecie [9]

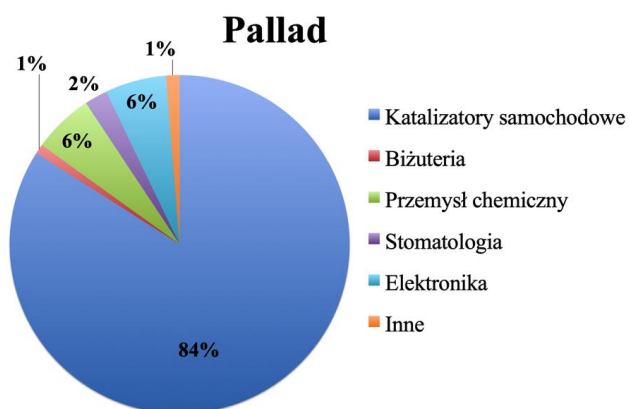
Miejsce wydobywania	Pt, g/t	Pd, g/t	Rh, g/t	Suma, g/t
RPA				
Merensky Reef	2,7	1,4	0,16	4,26
Platreef	1,9	1,9	0,12	3,92
UG2	2,0	1,3	0,34	3,64
Zimbabwe				
Hartley Complex	2,6	1,8	0,21	4,61
Stany Zjednoczone				
Stillwater Complex	3,3	11	0,6	14,9
Kanada				
Sudbury Complex	0,3	0,4	0,03	0,73
Lac-des Iles	0,2	2,3	-	2,5
Rosja				
Noril'sk	2,5	7	0,24	9,74
Rezerwy, t	32374	24433	3909	60716

Można zauważyć istotną różnicę w rezerwach poszczególnych metali: zasoby Pt są największe, a zasoby Rh – najmniejsze. Rezerwy Rh są o rząd mniejsze, niż pozostałych, metali przedstawionych w tabeli 2. Głównymi źródłami platynowców są minerały, które zawierają inne pierwiastki bloku d (Cu, Fe, Ni lub Ag), pierwiastki bloku p (Bi, Pb, Sn, Sb, As i Te) oraz niemetale (Se i S) [10].

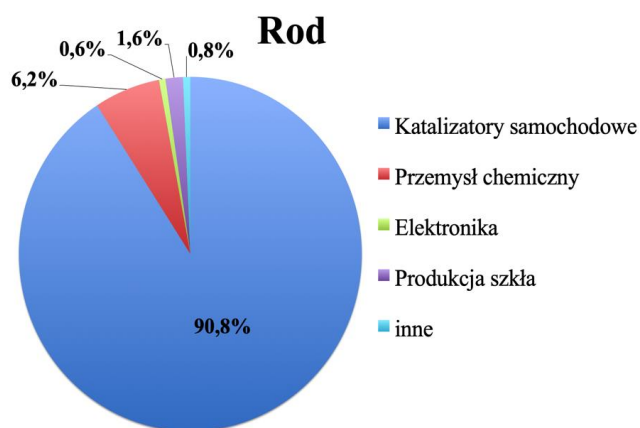
Ze względu na swoje unikalne właściwości chemiczne i fizyczne, takie jak odporność na uszkodzenia mechaniczne, korozję, stabilność w wysokich temperaturach oraz aktywność katalityczną, PGM znalazły zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Używane są głównie jako warstwa aktywna w katalizatorach samochodowych w przemyśle motoryzacyjnym, a także w katalizatorach stosowanych w przemyśle chemicznym i petrochemicznym, m.in. do utleniania amoniaku, reformingu benzyn, reakcjach uwodornienia czy utleniania alkoholi [11, 12]. Na rysunku 2 przedstawiono procentowy udział różnych gałęzi przemysłu w popycie na platynę, pallad i rod w 2021 roku.



(a)



(b)



(c)

Rysunek 2. Procentowy udział różnych gałęzi przemysłu w popycie na (a) platynę, (b) pallad i (c) rod w 2021 r., opracowanie własne na podstawie danych z Johnson Matthey [13]

Według danych przedstawionych przez Johnson Matthey, recykling metali ze źródeł wtórnych zapewnił 25,8% Pt, 32% Pd i 32,6% Rh na rynku światowym, natomiast pozostała ilość metali była pozyskiwana ze źródeł pierwotnych.

Platynowce stosowane są:

- jako **katalizatory** samochodowe oraz przemysłowe [14],
- w **elektronice** do pokrywania elektrod i małych elementów, co pomaga kontrolować przepływ energii elektrycznej. Pallad używany jest w większości mikroprocesorów, kondensatorów ceramicznych wielowarstwowych (MLCC) i w płytkach drukowanych, a platynę stosuje się do produkcji ogniw paliwowych i wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (LCD) [9, 15],
- do produkcji **matryc** z włókna szklanego, ze względu na niezwilżalność metali. Platynowce wykorzystywane są także do produkcji specjalistycznych tygli [16, 17],
- do produkcji **implantów, rozruszników i pomp serca**, ze względu na dobrą biokompatybilność Pt [18],
- jako **inwestycje giełdowe** ze względu na stale rosnące ceny metali.

Produkcja katalizatorów samochodowych dla przemysłu motoryzacyjnego odpowiada za największe zużycie PGM w 2021 roku. Jak wcześniej wspomniano, popyt na metale szlachetne stale rośnie, właśnie głównie w sektorze motoryzacyjnym, ze względu na m.in. ustalenia dotyczące ograniczenia emisji gazów cieplarnianych zapisane w Porozumieniu Paryskim. Około 98% aktualnie jeżdżących pojazdów jest wyposażona w katalizator zawierający metale szlachetne (Pt, Pd i Rh). Użycie katalizatora w układzie wydechowym umożliwia 90% redukcję niebezpiecznych spalin do nietoksycznych związków, takich jak azot, tlen, tlenek węgla(IV) i woda. Do 2050 roku, Unia Europejska chce osiągnąć neutralność klimatyczną, w tym celu od 2035 roku na terenie Unii Europejskiej zakazana będzie sprzedaż nowych samochodów spalinowych, co wpłynie na zmniejszenie emisji CO₂, a tym samym prawdopodobnie zmniejszy popyt na PGM stosowanych w katalizatorach samochodowych. Jednak rośnie zainteresowanie zastosowaniem PGM w produkcji czystej energii, m.in. w ogniwach paliwowych i elektrolizerach, co może mieć w przyszłości istotny wpływ na zastosowanie i popyt na metale szlachetne [19].

Drugą istotną branżą, w której wykorzystywane są platynowce, jest jubilerstwo. Zainteresowanie metalami szlachetnymi w tej gałęzi przemysłu spowodowane jest tym, że metale te są wytrzymałe i odporne na naprężenia, matowienie oraz na niskie i wysokie temperatury, co sprawia, że są coraz chętniej stosowane jako surowiec lub dodatek do wyrobu biżuterii. Wiodącym, światowym producentem biżuterii i jednocześnie konsumentem PGM są Chiny, w których platynowa biżuteria stanowi od 10 do 20% całości zapasów biżuterii [20].

II.2. Katalizatory samochodowe

II.2.1. Rodzaje i skład katalizatorów samochodowych

Metale z grupy platynowców (Pt, Pd i Rh) mają za zadanie redukcję spalin w celu neutralizacji zanieczyszczeń gazowych. Spaliny samochodowe składają się ze złożonej mieszanki, której kompozycja zależy od kilku czynników, m.in. rodzaju spalanego paliwa, rodzaju silnika i warunków jazdy. Istnieje kilka rodzajów katalizatorów samochodowych, jednak najbardziej popularnym katalizatorem, używanym od 1970 roku, jest katalizator trójfunkcyjny TWC (ang. *three-way catalytic converter*) stosowany najczęściej w samochodach z silnikiem benzynowym. Użycie tego rodzaju katalizatora umożliwia przeprowadzenie jednoczesnej redukcji i utlenienia spalin [21]:

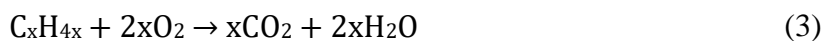
- redukcji tlenków azotu do pierwiastkowego azotu i tlenu:



- utlenienia tlenku węgla(II) do tlenku węgla(IV):

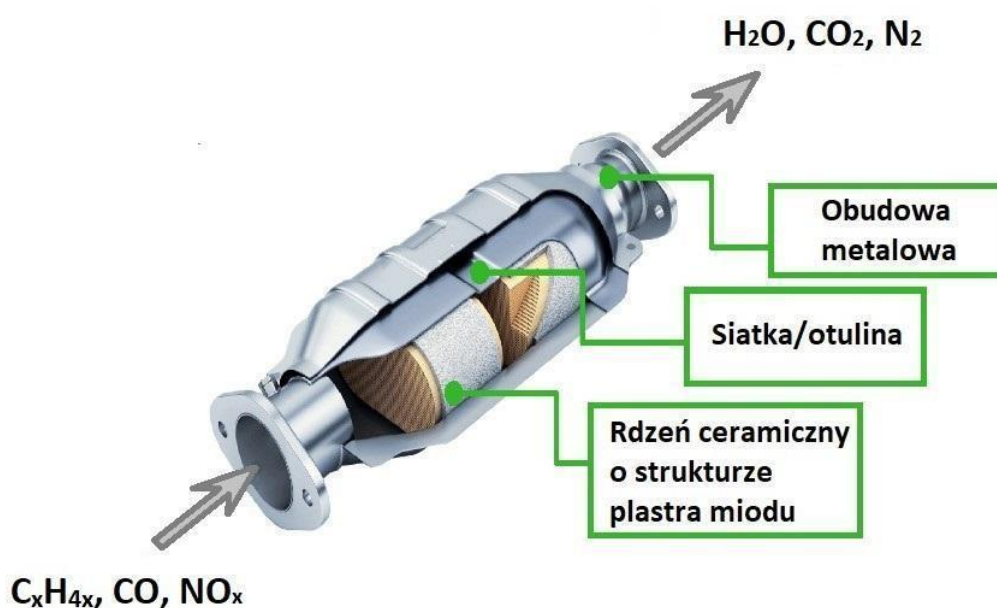


- utlenienia węglowodorów do tlenku węgla(IV) i wody:



W katalizatorach TWC często stosowano połączenie dwóch lub trzech aktywnych metali. W starszych katalizatorach stosowano Pt/Pd, a także Pt/Rh w celu redukcji NO_x . Obecnie TWC najczęściej zawiera Pd/Rh, chociaż Pt/Rh są nadal stosowane w niektórych typach samochodów. Pd i Pt są aktywnymi katalizatorami utleniania CO i HC, a główną rolą Rh jest redukcja NO_x [21].

Innym rodzajem katalizatora samochodowego jest katalizator oksydacyjny **DOC** (ang. *diesel oxidation catalyst*). Ten rodzaj katalizatora wykazuje dużą skuteczność w reakcjach utleniania, m.in. wykorzystuje tlen w strumieniu spalin do konwersji CO do CO₂ i konwersji węglowodorów (HC) do H₂O i CO₂. Wadą tego typu katalizatorów jest brak zdolności redukcji NO_x, ponieważ każdy obecny środek redukujący reagowałby najpierw z wysokim stężeniem O₂ w gazach spalinowych z silnika Diesla. Dobrze zaprojektowany katalizator, umieszczony w układzie wydechowym obok silnika, może skutecznie zredukować emisję toksycznych gazów, w tym 80-95% CO₂, 85-90% niespalonych węglowodorów i 25-35% cząstek stałych i innych substancji. W pojazdach katalizatory zawsze zlokalizowane są obok silnika, ze względu na zapewnienie odpowiedniej temperatury (powyżej 300°C), co wpływa bezpośrednio na wydajność utleniania/redukcji [22-24]. Na rysunku 3 przedstawiono budowę katalizatora samochodowego.



Rysunek 3. Budowa katalizatora samochodowego TWC [25]

Katalizator samochodowy składa się z kilku części: metalowej obudowy, pod którą znajduje się otulina, w środku której umieszczony jest rdzeń (monolit) o strukturze plastra miodu. Najczęściej stosowanym monolitem jest kordieryt (glinokrzemian magnezu, 2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂), który pokryty jest cienką warstwą podkładową γ -Al₂O₃. Materiał ceramiczny ma wiele zalet, do których można zaliczyć

dużą powierzchnię, która umożliwia dobry kontakt pomiędzy przepływającymi spalinami, a powierzchnią katalizatora oraz niski współczynnik rozszerzalności cieplnej i dobrą wytrzymałość mechaniczną [22, 26-28]. Innym rodzajem rdzenia jest monolit metaliczny, wykonany ze stopów metalu, krzemionki, żelaza, chromu i aluminium. Ten rodzaj rdzenia ma większą powierzchnię i zapewnia niższy spadek ciśnienia, niż rdzenie ceramiczne, jednak katalizatory z monolitem metalicznym są bardziej kosztowne [22, 29]. Oba rodzaje monolitów zawierają w swojej budowie metale szlachetne, takie jak Pt, Pd i Rh. Ich zawartość w katalizatorze jest różna: według danych literaturowych sumaryczna ilość PGM może wynosić od 1 do 3 g, w zależności od rodzaju używanego paliwa i daty produkcji samochodu [30]. W tabeli 3 przedstawiono zawartość PGM w katalizatorach różnych marek samochodów.

Tabela 3. Zawartość PGM w katalizatorach różnych marek samochodów [31]

Marka samochodu	Zawartość PGM, g			Masa katalizatora, kg
	Pt	Pd	Rh	
Audi	1,4	-	0,2	0,95
Fiat	-	1,9	0,2	0,6
Jeep	0,13	0,7	0,15	2,0
Mercedes	1,8	-	-	1,5
Peugeot	-	1,4	-	0,4
VW	-	4,4	-	0,8

W katalizatorach TWC, używanych w Europie, stosunek Pt:Rh wynosi zazwyczaj około 5:1, a Pd:Rh 7:1. Natomiast w katalizatorach stosowanych w Stanach Zjednoczonych wynosi 10:1 [4, 32]. Katalizatory oparte głównie na Pt i Pd charakteryzują się wyższą aktywnością utleniania HC/CO, podczas gdy katalizatory zawierające Rh są bardziej skuteczne w redukcji NO_x [33, 34].

Oprócz metali szlachetnych, monolity zawierają także pewne ilości innych metali nieszlachetnych takich jak: Zr, Ce i La, które pełnią rolę promotorów i stabilizatorów, co ma wpływ na żywotność katalizatora. W niektórych zużytych katalizatorach znaleziono także w strukturze tlenki, np. Na₂O, P₂O₅, Cr₂O₃ oraz Fe₂O₃, a także pierwiastki C i S, które traktuje się jako substancje trujące [30]. Zakłada się, że aktywność

katalityczna katalizatorów zmniejsza się o 25% po 80 tys. km, a ich całkowite zużycie następuje po około 150 tys. km [31].

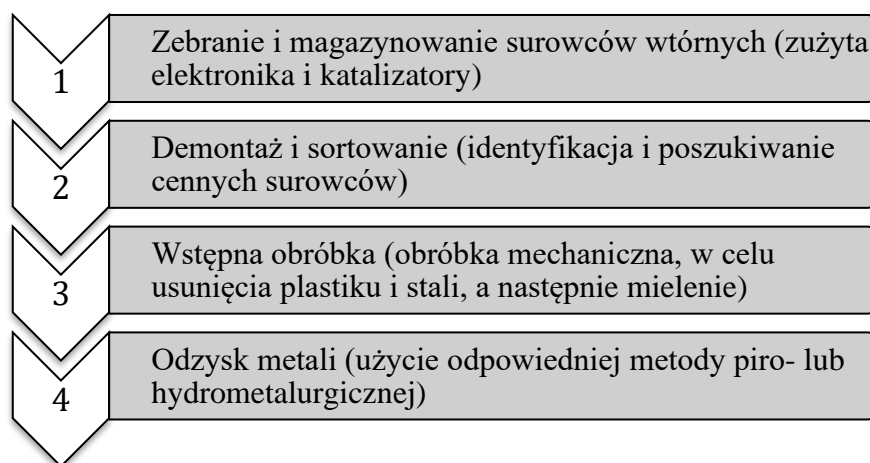
II.2.2. Sposoby odzysku metali z katalizatorów samochodowych

Platynowce pochodzące ze surowców pierwotnych pozyskuje się różnymi metodami, a do najczęściej stosowanych zalicza się metody piro- oraz hydrometalurgiczne. Ze względu na ograniczone zasoby naturalne metali, poszukuje się nowych metod odzysku metali ze źródeł wtórnych, takich jak zużyte katalizatory samochodowe. W tabeli 4 przedstawiono popyt oraz ilości zawróconych do obiegu metali w latach 2018-2021.

Tabela 4. Zapotrzebowanie na metale szlachetne oraz ilość metali pozyskiwanych z recyklingu w latach 2018-2021, opracowanie własne na podstawie danych z Johnson Matthey [14] (1 uncja trojańska (troy oz) = 31,1 g)

Metal szlachetny	Zapotrzebowanie całkowite na PGM/recykling w latach 2018-2021, 10 ³ troy oz			
	2018	2019	2020	2021
Pt	7927/2066	8460/2082	7330/1717	7384/1903
Pd	10352/3108	11417/3407	10007/3119	11147/3569
Rh	1043/331	1155/357	1019/338	1157/378

Od 23 do 36% PGM pochodzi z recyklingu, jednak ilości metali pozyskiwanych z recyklingu w latach 2018-2021 utrzymywały się na podobnym poziomie, co oznacza, że większość metali na rynku pochodziła ze źródeł pierwotnych (64-77%). Ilość metali z recyklingu nie jest na tyle wystarczająca, żeby pokryć roczny popyt na PGM, dlatego poszukuje się nowych metod i rozwiązań odzysku metali szlachetnych. Recykling i odzysk metali ze źródeł wtórnych odbywa się w kilku etapach (rysunek 4).



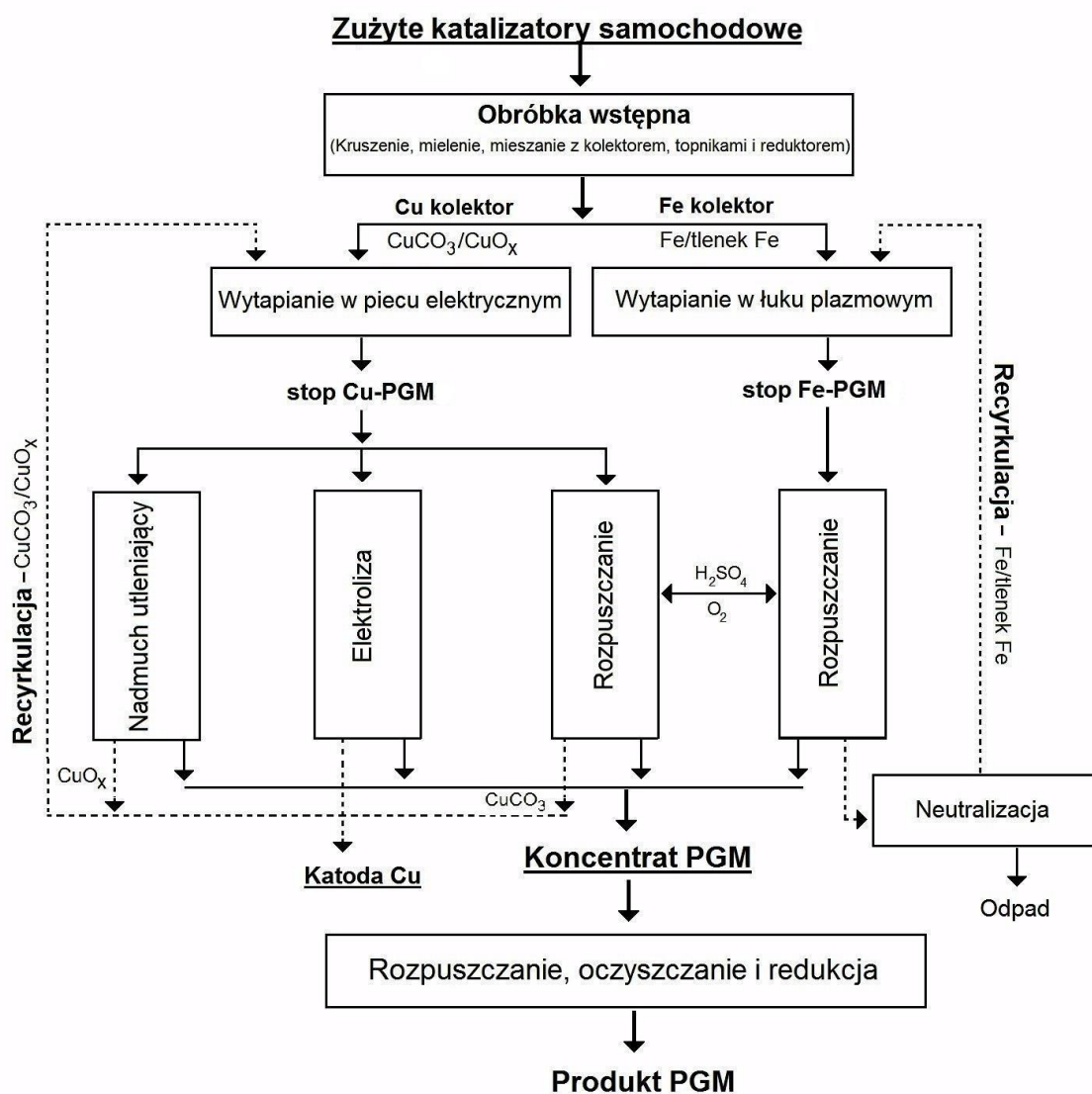
Rysunek 4. Etapy recyklingu metali szlachetnych [35].

Odpowiedni recykling i wstępna obróbka surowca jest istotna ze względu na dalsze etapy odzysku metali. Jedną z metod odzysku PGM jest pirometalurgia, która wykorzystuje obróbkę termiczną, w celu przeprowadzenia przemian chemicznych oraz fizycznych w materiale. Metody pirometalurgiczne można podzielić na trzy grupy [36-38]:

- **spiekanie** – zachodzi w obecności plazmy ($>1200^{\circ}\text{C}$, 2-3 h) przy stałym przepływie N_2 jako gazu plazmowego,
- **chlorowanie** – polega na ulotnieniu PGM z katalizatora poprzez selektywne chlorowanie chlorem lub chlorkami w wysokiej temperaturze ($250-700^{\circ}\text{C}$). Następnie produkt ulega kondensacji w niższej temperaturze i przeprowadza się adsorpcję na złożu węgla aktywnego,
- **wykorzystanie kolektorów (zbieraczy)** – wykorzystuje różne rodzaje pierwiastków, m.in. Fe, Pb Cu, Ni, a także Zn, Ca i Mg w postaci gazowej. W reakcji pary Ca i Mg tworzą związki z nośnikiem Al_2O_3 i SiO_2 , natomiast Zn reaguje z PGM. Zasada tej reakcji związana jest z powinowactwem PGM do pierwiastków alkalicznych, co ma bezpośredni wpływ na rozpuszczalność, ponieważ związki PGM z Ca lub Mg są bardziej rozpuszczalne w temperaturze otoczenia niż w innej postaci.

Wykorzystanie kolektorów jest metodą najczęściej stosowaną do odzysku PGM w przemyśle, natomiast spiekanie i chlorowanie nie jest stosowane zazwyczaj w dużej

skali. W każdej z przedstawionych metod pirometalurgicznych wykorzystywana jest duża ilość energii oraz wytwarzane są niebezpieczne gazy i pyły, które muszą być dalej przetwarzane i neutralizowane. Duże zużycie energii i neutralizacja gazów powodują, że są to instalacje kosztowne w utrzymaniu i nieekologiczne. Do zalet metod pirometalurgicznych należą efektywność oraz krótki czas odzysku PGM. Na rysunku 5 przedstawiono etapy procesu wykorzystującego kolektory do odzyskiwania PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych.

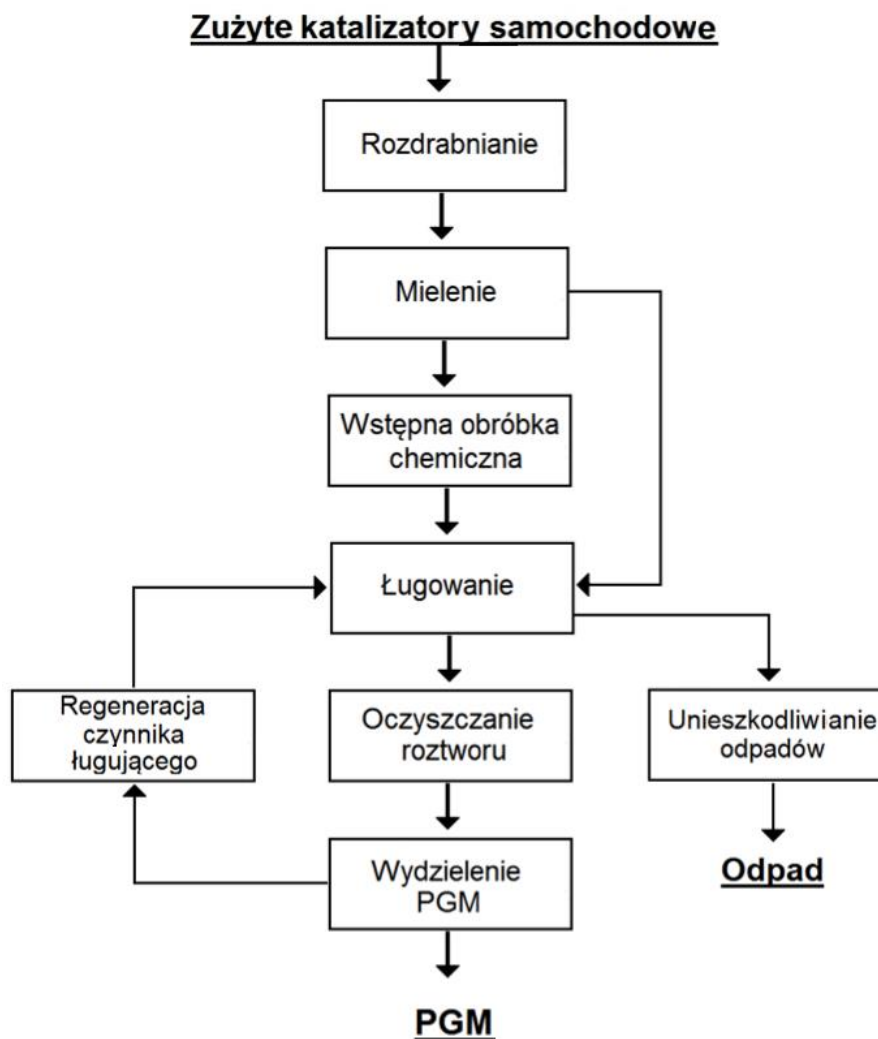


Rysunek 5. Schemat blokowy instalacji do procesu wytapiania PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych [39]

Przed 1980 rokiem, w instalacjach jako kolektor używano Pb (Inco, Johnson Matthey, Impala), jednak ze względu na aspekty środowiskowe i tworzenie toksycznego PbO w nowych procesach zamieniono go na Fe lub Cu, które wykazują duże powinowactwo chemiczne do PGM. Na początku procesu, rozdrobnione zużyte katalizatory miesza się z rudą Fe lub Cu (proszkami metalicznymi), środkiem redukującym (np. koksem) i topnikiem (np. CaO) i wytapia się w piecu łukowym plazmowym (1500-2000°C) lub piecu łukowym elektrycznym (1450-1600°C), w zależności od wybranej metody. Inną alternatywą na etapie wypiekania może być palnik plazmowy (1500-1650°C) wykorzystywany przez firmę Johnson Matthey. Piec łukowy plazmowy wykorzystywany jest komercyjnie w Texasgulf w USA i Safina w Czechach, jednak jego główną wadą jest krótka żywotność.

Następnie stop Fe-PGM lub Cu-PGM jest rozpuszczany przy użyciu H₂SO₄ lub z dodatkiem powietrza, a zateżone PGM są zbierane z pozostałości. Jeszcze innym sposobem jest elektroliza, podczas której stopiony produkt traktuje się jako anodę, zaś metal nieszlachetny może zostać osadzony na katodzie (Institute for Mining and Metallurgy Bor, Serbia). W 1991 roku zaproponowano nowy sposób na odseparowanie PGM, tzw. „proces ROSE”, który polega na wzbogacaniu koncentratu PGM przez utleniające wydmuchiwanie stopu miedzi z procesu wytapiania, wykorzystując przy tym wysoką odporność metali na utlenianie. Proces ten wykorzystywany jest do dziś przez japońską firmę Nippon PGM. W zależności od wybranej metody odzysku, koncentrat zawiera od 20 do 35% PGM [35, 39-41].

Procesy hydrometalurgiczne, zwane „metodami mokrymi”, polegają na odzysku PGM głównie przez rozpuszczanie w kwaśnych lub zasadowych roztworach, często w obecności dodatków, np. O₂, Cl₂ i H₂O₂. Na rysunku 6 przedstawiono schemat operacji wykorzystywanych w hydrometalurgii.



Rysunek 6. Schemat blokowy etapów w hydrometalurgii [41]

Zużyte katalizatory kierowane do procesu hydrometalurgicznego muszą przed procesem zostać zmielone, ponieważ ma to istotny wpływ na efektywność ługowania. Często przed właściwą reakcją, materiał poddaje się obróbce wstępnej, np. prażeniu utleniającemu lub redukcyjnemu i wstępnemu ługowaniu, w celu usunięcia substancji organicznych z powierzchni materiału. Metody hydrometalurgiczne wykorzystywane są także w dużej skali, a przykładem firm wykorzystujących hydrometalurgię są: Platinum Lake Technology Inc. z Kanady, Heraeus z Niemiec i Nippon PGM z Japonii [41]. W tabeli 5 przedstawiono porównanie metod piro- i hydrometalurgicznych, stosowanych do odzyskiwania PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych.

Tabela 5. Porównanie piro- i hydrometalurgicznych metod odzysku PGM z materiałów wtórnych [42]

Rodzaj metody		Zalety	Wady
Metody hydrometalurgiczne	Ługowanie cyjankami	Wysoka wydajność odzysku >99% Pd i Pt, niski koszt odczynników.	Cyjanki są wysoce toksyczne dla żywych organizmów, ścieki muszą być odpowiednio oczyszczone.
	Ługowanie HCl i utleniaczami	Wysoka efektywność wymywania >99% PGM, niskie koszty inwestycyjne aparatury.	Konieczna jest odpowiednia obróbka wstępna, ekstrahenty powinny mieć wysoką selektywność wobec PGM.
	Biodzyskiwanie	Niski koszt odczynników, brak zanieczyszczeń środowiska.	Potrzeba długiego czasu reakcji, główne mechanizmy wymywania są nieznanne.
	Proces w stanie nadkrytycznym	Wysoka szybkość reakcji odzyskiwania PGM, brak zanieczyszczeń powietrza i wody.	Niska efektywność odzysku, warunki wysokiej temperatury i ciśnienia.
Metody pirometalurgiczne	Utlenianie chlorem	Niska temperatura topnienia (ok. 1200°C), wysoka efektywność odzysku PGM.	Wytwarzane są toksyczne i żrące gazy (Cl ₂ i COCl ₂).
	Użycie kolektora Fe	Niski koszt żelaza, efektywny odzysk PGM.	Wysokie zużycie energii podczas wytopienia plazmowego (ok. 1600°C), inwestycja w sprzęt i kosztowny serwis.
	Użycie kolektora Cu	Miedź może być ponownie wykorzystana, wysoka efektywność odzysku PGM, umiarkowana temperatura topnienia.	Długi cykl produkcyjny, duże zużycie energii podczas wytopienia (ok. 1400°C).
	Użycie kolektora Pb	Prosta obsługa, stosunkowo niska temperatura procesu.	Poważne zanieczyszczenie pyłem ołowiowym, które jest szkodliwe dla zdrowia pracowników.

W porównaniu z pirometalurgią, metody mokre są bardziej skuteczne wobec materiałów zawierających małą ilość metali, wymagają mniejszego kosztu kapitału ze względu na prostotę instalacji oraz są tańsze w utrzymaniu (niskie nakłady energetyczne). Dodatkowo, w procesie hydrometalurgicznym możliwe jest odzyskanie czynnika ługującego i nie występuje emisja toksycznych gazów do atmosfery. Jednak metody hydrometalurgiczne mają pewne wady, takie jak długi czas prowadzenia reakcji, stosowanie dużych ilości czynnika ługującego, a także potrzebę regularnej kontroli ścieków podczas prowadzenia reakcji [41-44].

II.3. Ługowanie

II.3.1. Charakterystyka ługowania

Ługowanie jest operacją szeroko stosowaną w hydrometalurgii, polegającą na traktowaniu rudy lub innego materiału pochodzącego ze źródła wtórnego różnymi roztworami w celu przekształcenia cennych metali w rozpuszczalne sole, podczas gdy zanieczyszczenia pozostają nierozpuszczalne. W trakcie ługowania następuje przeniesienie masy z fazy stałej do fazy ciekłej poprzez wymywanie składników. W trakcie reakcji może zachodzić redukcja, utlenienie, hydroliza, konwersja, kompleksowanie i solwatowanie. Określenie reakcji zachodzącej podczas ługowania jest trudne, ponieważ może zachodzić kilka reakcji jednocześnie [45]. Po przeprowadzonej reakcji należy oddzielić roztwór po ługowaniu i stałą pozostałość, która nie rozpuściła się w roztworze. Następujące etapy określają prędkość ługowania [46]:

- czynnik ługujący z fazy ciekłej musi dyfundować i dotrzeć do powierzchni cząstki stałej,
- reakcja chemiczna musi zachodzić na powierzchni ciała stałego, aby rozpuścić docelowy pierwiastek i utworzyć nowe produkty,
- produkty reakcji muszą być desorbowane z powierzchni i dyfundować ze środowiska powierzchni do roztworu.

Szybkość najwolniejszego z tych etapów określa ogólną szybkość ługowania. W celu zapewnienia jak najlepszej dyfuzji reagentów lub produktów należy zmniejszyć wielkość cząstek materiału użytego do ługowania i zwiększyć temperaturę lub stężenie czynnika ługującego [46]. Istotny podczas ługowania jest rozmiar cząstek. Muszą być odpowiednio małe, aby zapewnić większy obszar do interakcji z czynnikiem ługującym, dlatego w metodach hydrometalurgicznych należy uwzględnić etap mielenia lub rozdrabniania próbki [46].

W celu przeprowadzenia efektywnej reakcji ługowania należy dobrać odpowiedni czynnik ługujący, który będzie w stanie przekształcić metale w formę rozpuszczalną w użytym roztworze. Roztwór ługujący musi wykazywać następujące cechy [46-49]:

- **zdolność rozpuszczania ciał stałych** – w celu uzyskania jak największej ilości metalu z rudy; rozpuszczenie metali wartościowych musi być możliwie jak najbardziej wydajne, co jest priorytetem przy wykonywaniu operacji ługowania,

- **selektywność wobec pożądaných metali** – cecha ta jest istotna, ponieważ rudy lub materiały ze źródeł wtórnych zawierają wiele różnych metali, w tym metali nieszlachetnych. Niektóre z nich są atakowane przez roztwór ługujący, co prowadzi do wymycia ich do roztworu. Selektywność decyduje o czystości uzyskanego roztworu,
- **niski koszt** – decyduje, czy metoda jest opłacalna i czy może zostać wykorzystana w dużej skali,
- **bezpieczny w użyciu** – czynnik ten jest istotny w przemyśle, ponieważ należy zastosować odpowiednie zabezpieczenie i instalacje, jeżeli czynnik powoduje korozję i/lub jest lotny,
- **zdolny do regeneracji** – ma wpływ na koszt całego procesu oraz ma aspekt ekologiczny, ponieważ ponowne użycie czynnika ługującego redukuje ilość otrzymywanych odpadów.

Jako najczęściej stosowane czynniki ługujące w hydrometalurgii wykorzystuje się kwasy mineralne, wodorotlenki, sole, związki kompleksujące i wodę [46, 49, 51, 52]. W przemyśle stosuje się kilka metod ługowania (rysunek 7).



Rysunek 7. Metody ługowania stosowane w hydrometalurgii [53, 54]

Zgodnie ze schematem, przedstawionym na rysunku 7, ługowanie można podzielić na dwa rodzaje [53-55]:

- **ługowanie perkolacyjne**, w którym złożę surowca jest nieruchome i wykorzystywany jest laminarny przepływ czynnika ługującego:
 - „**in situ**” (ang. *solution mining*) – ten rodzaj ługowania może zachodzić w ubogich, wyeksploatowanych lub trudno dostępnych złożach. Wyróżnia się niskim kosztem odzysku metali w porównaniu do innych metod ługowania. W metodzie ważne jest, aby ruda była przepuszczalna dla roztworu ługującego i powinna być ograniczona przez nierozpuszczalne warstwy, żeby roztwór nie przedostał się do wód gruntowych. Metoda wykorzystywana jest przy wydobyciu złota, srebra, miedzi i uranu,
 - **ługowanie na hałdzie** (ang. *dump leaching*) – w tym rodzaju ługowania wykorzystywane są hałdy skał płonnych po procesach górniczych, które układane są w stosy na nieprzepuszczalnym gruncie. Na odpowiednio ułożoną hałdę rozpylany jest na górnej powierzchni stosu czynnik ługujący. Ten rodzaj ługowania jest szeroko stosowany w przypadku odpadów kopalnianych i niskogatunkowych rud miedzi,
 - **ługowanie w kadziach** (ang. *vat leaching*) – jest najbardziej skomplikowaną operacją ługowania perkolacyjnego, podczas której ruda jest ładowana do kadzi o głębokości i szerokości kilku metrów wykonanej z betonu. Kadzie często wyposażone są w dno filtrujące, w celu ułatwienia przepływu roztworu, który następnie w sposób ciągły, pompowany jest z jednego zbiornika do drugiego w przeciwnym kierunku. Zaletą tej techniki jest małe zużycie roztworu ługującego. Zazwyczaj stosowane jest do złóż bogatszych o regularnej wielkości cząstek. Wykorzystywane jest do ługowania rud tlenków miedzi,
- **ługowanie z mieszaniem**, w którym operacja zachodzi w specjalnych reaktorach z intensywnym mieszaniem. W porównaniu z ługowaniem perkolacyjnym, zapewnia bardziej agresywne warunki ługowania, prowadzące do bardziej efektywnego i szybszego odzysku metali:
 - **ługowanie w zawieszaniu** – w metodzie używane są otwarte lub zamknięte reaktory z mieszadłem. Jest to proces szybki, zalecany dla zmielonych,

bogatych w metale złóż, które charakteryzują się niską przesączalnością. Metoda stosowana jest często wtedy, gdy nie można zastosować innego rodzaju ługowania,

- **ługowanie ciśnieniowe** – odbywa się przy użyciu autoklawów z funkcją mieszania. Wyróżnia się dwa rodzaje ługowania ciśnieniowego: w obecności tlenu, stosowane głównie do ługowania rud siarczkowych lub rud tlenku uranu lub bez obecności tlenu, dla procesów niewymagających obecności utleniaczy, np. ługowanie boksytu roztworem sody kaustycznej w procesie Bayera. Ługowanie ciśnieniowe zyskało dużą popularność ze względu na zwiększenie szybkości rozpuszczania rud i koncentratów, pomimo dodatkowych kosztów pracy,
- **spiekanie ługujące** – w tej metodzie używane są mieszarki, warki i piece obrotowe. Ten rodzaj ługowania stosuje się wtedy, kiedy nie można zastosować innych rodzajów ługowania. Spiekanie zachodzi w temperaturze około 200°C, a następnie przeprowadzany jest docelowy etap ługowania. Spiekanie ługujące stosowane jest do odzysku metali ze szlamów anodowych.

II.3.2. Czynniki ługujące metale szlachetne

Platynowce wykorzystywane są w różnych gałęziach przemysłu, dlatego poszukuje się nowych metod odzysku PGM ze źródeł wtórnych i naturalnych. Hydrometalurgiczną metodą recyklingu z materiałów stałych jest ługowanie mocnymi kwasami, również w obecności utleniaczy. W tabeli 6 przedstawiono różne warunki i parametry ługowania PGM z materiałów wtórnych.

Tabela 6. Przykłady hydrometalurgicznego odzysku PGM i innych metali ze zużytych katalizatorów samochodowych/przemysłowych (L/S – stosunek fazy ciekłej do stałej)

Material	Czynnik ługujący	Warunki	Wydajność	Lit.
Zawartość metali w katalizatorze przed ługowaniem: 1,02 g/kg Pt, 1,72 g/kg Pd, 0,324 g/kg Rh, 27,6 g/kg Ce, 3,82 g/kg La, 0,909 g/kg Nd, 0,127 g/kg Y, 234 g/kg Al, 5,9 g/kg Ba, 3,4 g/kg Ca, 6,9 g/kg Fe, 74,6 g/kg Mg, 2,3 g/kg S, 106 g/kg Si, 2,1 g/kg Sr, 3,175 g/kg Ti, 26 g/kg Zr, 2,9 g/kg Zn	6 M HCl	Ługowanie mikrofalowe przeprowadzone w reaktorach, warunki: T > 100°C, p > 1 atm, L/S = 10, czas 25 min	90% Pt, 86% Pd 82% Rh. (brak informacji o pozostałych metalach nieszlachetnych)	[56]
Zawartość metali w katalizatorze przed ługowaniem: 0,958 g/kg Pt, 1,67 g/kg Pd, 0,318 g/kg Rh, 22,3 g/kg Ce, 2,32 g/kg La, 168 g/kg Al, 52,3 g/kg Mg, 110 g/kg Si, 3,3 g/kg Ca, 3,17 g/kg Ti, 7,13 g/kg Fe, 2,81 g/kg Zn, 27,3 g/kg Zr	Prażenie z solami: NaHSO ₄ ·H ₂ O i NaClO ₃ (stosunek wagowy sól:zużyty katalizator = 5, stosunek molowy NaClO ₃ :NaHSO ₄ ·H ₂ O = 0,05), po prażeniu ługowanie 1 M HCl	Prażenie wspomagane mikrofalami w piecu mikrofalowym (750 W, 30 min). Po prażeniu: ługowanie mikrofalowe 1 M HCl w 105°C, czas 30 min, L/S = 10	85 ± 5% Pt, 96 ± 1% Pd, > 96% Rh (brak informacji o metalach nieszlachetnych)	[57]

c.d. tabeli 6

Material	Czynnik ługujący	Warunki	Wydajność	Lit.
Zawartość jonów metali w roztworze po ługowaniu: 1,84 g/kg Pt(IV), 0,26 g/kg Zn(II), 0,94 g/kg jony Fe, 0,06 g/kg Cu(II), 0,03 g/kg jony Mn, 0,92 g/kg Pb(II), 0,06 g/kg Ni(II), 0,03 g/kg jony Cr, 0,02 g/kg Ti(IV), 0,08 g/kg Al(III)	HCl/HNO ₃ w stosunku objętościowym 9:1	Średnica cząstek katalizatora $\Phi < 0,355$ mm. $T_{\text{ługowania}} = 80-90^{\circ}\text{C}$, czas 180 min, L/S = 2	> 98% Pt (brak informacji o metalach nieszlachetnych)	[58]
Zawartość metali w katalizatorze z produkcji nadtlenku wodoru w procesie antrachinonowym przed ługowaniem: 928,5 g/kg Al ₂ O ₃ , 43,8 g/kg P ₂ O ₅ , 9,8 g/kg CaO, 8,8 g/kg K ₂ O, 4,2 g/kg SiO ₂ , 1,3 g/kg Fe ₂ O ₃ , 0,97 g/kg Na ₂ O, 0,59 g/kg TiO ₂ , Inne - 2,0 g/kg w tym 1,5 g/kg Pd	HCl/NaCl/FeCl ₃	I etap: destylacja w 250°C, usunięcie substancji organicznych II etap: ługowanie roztworem mieszaniny NaCl (4 M), HCl (2 M) i FeCl ₃ (0,67 M). $T_{\text{ługowania}} = 80^{\circ}\text{C}$, czas 90 min	> 99,5% Pd Reszta pierwiastków z nośnika 2,7%	[59]
Zawartość metali w katalizatorze przed ługowaniem: 3,66 g/kg Pt, 24,5 g/kg Fe, 675 g/kg O, 284,2 g/kg Al, 3 g/kg Si, 16 g/kg Zr, 12 g/kg Ba, 12 g/kg Cr	Różne roztwory ługujące m.in.: - H ₂ SO ₄ (stężony lub 2 M), - HCl (stężony lub 2 M), - HNO ₃ (stężony lub 2 M), - H ₃ PO ₄ (stężony lub 2 M)	Temperatura otoczenia, czas 24 h, L/S = 50/3, Średnica cząstek katalizatora 10-20 mm	Zawartość metali w roztworze po ługowaniu 2 M H ₂ SO ₄ : 0,003% Pt 41,97% Fe 4,88%, Al 19,03% . Cr Po ługowaniu 2 M HCl: 0,0001% Pt 74,39% Fe 4,83% Al 15,37% Cr	[60]

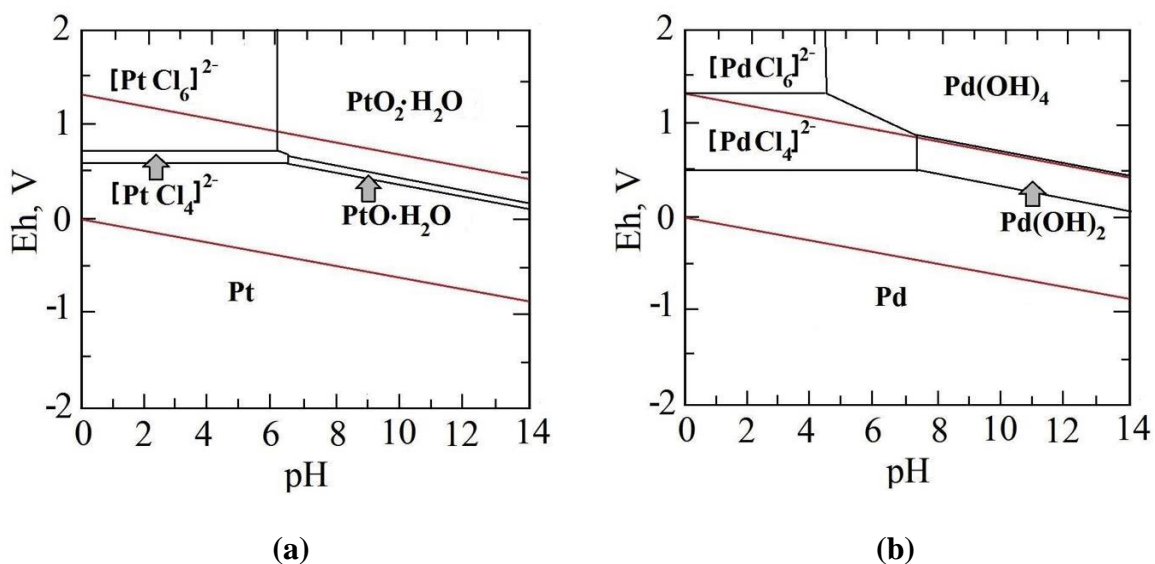
Jako roztwory ługujące wykorzystywane do odzysku metali szlachetnych stosuje się m.in. H₂SO₄, HCl, HNO₃, NaCN, roztwory chlorków lub jodków oraz ich mieszaniny (tabela 6). Utleniacze dodaje się w celu poprawy wydajności ługowania metali,

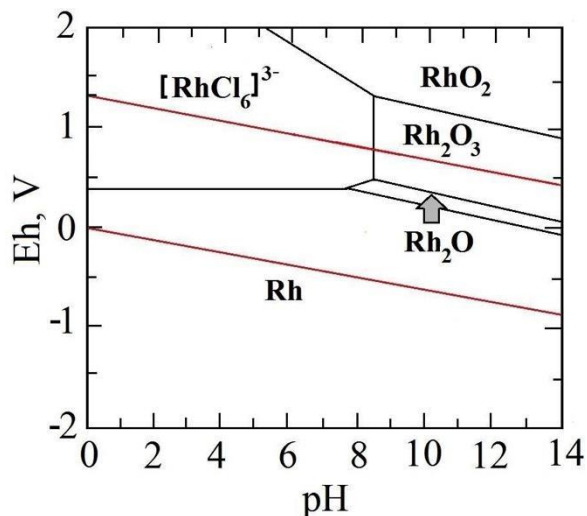
a najczęściej używanymi utleniaczami są H_2O_2 , O_3 , Cl_2 , HClO_4 , NaClO , NaClO_3 lub NaBrO_3 [61-63].

Media chlorkowe zapewniają odpowiednie warunki do rozpuszczania PGM. Podczas reakcji ługowania PGM kluczowe są dwa czynniki [61-63]:

- potencjał redoks jon/metal, który silnie spada w obecności jonów chlorkowych, ułatwiając w ten sposób utlenianie,
- tworzenie trwałych chlorokompleksów PGM.

Ługowanie metali regulowane jest poprzez tworzenie kompleksów pod wpływem potencjału i pH roztworu. Pt ma tendencje do tworzenia trwałych chlorokompleksów w roztworach chlorkowych o wysokim stężeniu kwasu. Dodatkowo platyna może być wyługowana z przy użyciu środka utleniającego. Pd oraz Rh także tworzą chlorokompleksy, jednak charakteryzują się one niższy potencjał, i tak samo jak Pt, będą również ługowane z materiału stałego, przy czym szybkość ługowania, w szczególności Rh, jest mała [61]. Na rysunku 8 przedstawiono diagramy Eh-pH (wykresy Pourbaix) układów Pt-Cl-H₂O, Pd-Cl-H₂O oraz Rh-Cl-H₂O.



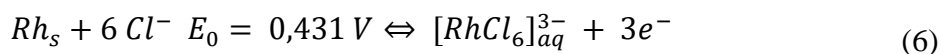
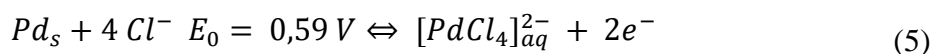


(c)

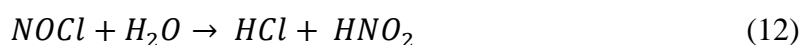
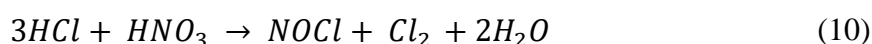
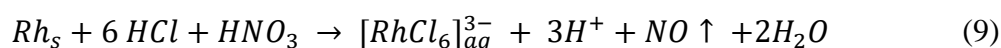
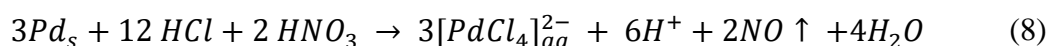
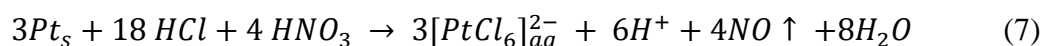
Rysunek 8. Wykresy Pourbaix układów (a) Pt-Cl-H₂O, (b) Pd-Cl-H₂O i (c) Rh-Cl-H₂O. Stężenie PGM 10⁻² M i Cl⁻ 5 M w 25°C na podstawie badań zespołu Harjanto [64]

Chlorokompleksy PGM są obecne w obszarach stabilności wody (kolor czerwony). [RhCl₆]³⁻ zajmuje na schemacie większą powierzchnię w porównaniu do [PtCl₆]²⁻ oraz [PdCl₆]²⁻. Roztworzenie Pd do chlorokompleksu jest ograniczone przez występowanie Pd(OH)₂ i Pd(OH)₄, natomiast roztwarzanie Pt ogranicza PtO₂(H₂O) i PtO(H₂O) w obszarze obojętno-zasadowym o wysokim potencjale. Dodatkowo tlenki Rh (Rh₂O i Rh₂O₃) powstają łatwiej w pH obojętno-zasadowym, ze względu na położenie w obszarze o niższym potencjale. Badacze z zespołu Harjanto stwierdzili, że powstawanie tlenków rodu jest główną przeszkodą w uzyskaniu bardziej efektywnego rozpuszczania Rh podczas ługowania PGM, ponieważ tlenki rodu(I) i rodu(II) są prawie nierozpuszczalne w roztworach chlorkowych, jeśli nie mają silnego środka utleniającego [64].

Najtrwalsze formy kompleksów tworzy Pt(IV), Pd(II) i Rh(III), a równowagę między odpowiednimi utlenionymi chlorokompleksami i indywiduami metalicznymi można opisać za pomocą następujących reakcji [65]:



Ługowanie PGM jest trudne ze względu na wysokie wartości potencjału redoks metali szlachetnych. Do najczęściej stosowanych mieszanin ługujących można zaliczyć wodę królewską, w której stosunek objętościowy HCl do HNO₃ wynosi 3:1. Poniżej przedstawiono reakcje zachodzące podczas ługowania metali szlachetnych wodą królewską [66]:



Rozpuszczanie PGM opiera się na zapewnieniu podczas ługowania wysokiego potencjału utleniającego i odpowiedniej ilości jonów kompleksujących w roztworze. W przypadku rozpuszczania PGM w wodzie królewskiej, powstały chlor (Cl₂) i chlorek nitrozyłu (NOCl) (równanie 10 i 11) zapewniają wysoki potencjał utleniania, a wysokie stężenie jonów chlorkowych działa jako środek kompleksujący. Natomiast ze względu na powstanie w trakcie reakcji niebezpiecznych i toksycznych gazów, m.in. NO, NOCl, Cl₂, HCl_(g), zastosowanie wody królewskiej nie jest przyjazne dla środowiska. Z tego powodu w celu pozyskania PGM poszukuje się innych roztworów ługujących o wysokim potencjale utlenienia [64,66].

W zależności od rodzaju użytego roztworu ługującego w mieszaninie, mogą powstać różne kompleksy. W tabeli 7 przedstawiono chlorokompleksy PGM występujące w roztworach chlorkowych.

Tabela 7. Rodzaje i właściwości kompleksów PGM w roztworach chlorkowych [67, 68]

Metal	Chlorokompleks	Stabilność			Zachowanie redoks PGM w roztworach chlorkowych
		redoks	kinetyczna	termiczna	
Pt(II)	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	-	-	bd	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{Cl}_2 \quad E_0 = 0,77 \text{ V}$ $\Leftrightarrow [\text{PtCl}_6]^{2-} + 2e^-$
Pt(IV)	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	+	++	++	
Pd(II)	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	+	++	bd	$[\text{PdCl}_4]^{2-} + \text{Cl}_2 \quad E_0 = 1,29 \text{ V}$ $\Leftrightarrow [\text{PdCl}_6]^{2-} + 2e^-$
Pd(IV)	$[\text{PdCl}_6]^{2-}$	-	+	-	
Rh(III)	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	+	+	-	$[\text{RhCl}_6]^{3-} \quad E_0 > 1,4 \text{ V}$ $\Leftrightarrow [\text{RhCl}_6]^{2-} + e^-$

- niestabilny, + stabilny, ++ bardzo stabilny, bd – brak danych

Platynowce, podobnie jak wszystkie metale przejściowe, mają zmienne stopnie utlenienia, dlatego uczestniczą w reakcjach redoks. Im bardziej dodatnia jest wartość potencjału standardowego E_0 , tym bardziej utleniające muszą być warunki, aby reakcja zaszła. Skład kompleksów Rh silnie zależy od stężenia HCl; zmiana stężenia jonów Cl^- może spowodować, że do chlorokompleksu dołączona zostanie cząsteczka wody. Rozpoczynając od silnie kwaśnego medium możliwe są następujące przekształcenia: $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ($> 2 \text{ M HCl}$) \Leftrightarrow $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ($0,2 \text{ M HCl}$) \Leftrightarrow $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($0,07 \text{ M HCl}$) \Leftrightarrow $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($0,035 \text{ M HCl}$) \Leftrightarrow $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ($0,002 \text{ M HCl}$) \Leftrightarrow $[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($0,001 \text{ M HCl}$) [67,69].

Rodzaj chlorokompleksów Pd i Pt również zależy od stężenia HCl. Przy stężeniu chlorków wynoszącym $0,69 \text{ M}$ około 94% Pd występuje w postaci tetrachlorokompleksu $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Natomiast w niskich stężeniach chlorków ($6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) około 50% Pd(II) jest już w postaci kompleksu monochlorkowego $[\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ [70].

Stężenie jonów chlorkowych jest dominującym czynnikiem w specjacji Pt(II) i w wysokich stężeniach chlorków ($> 0,5 \text{ M}$) dominuje $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ lub $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, podczas gdy $[\text{PtCl}_3]^-$ nabiera znaczenia w stosunkowo niskich stężeniach chlorków (10^{-2} M) [71].

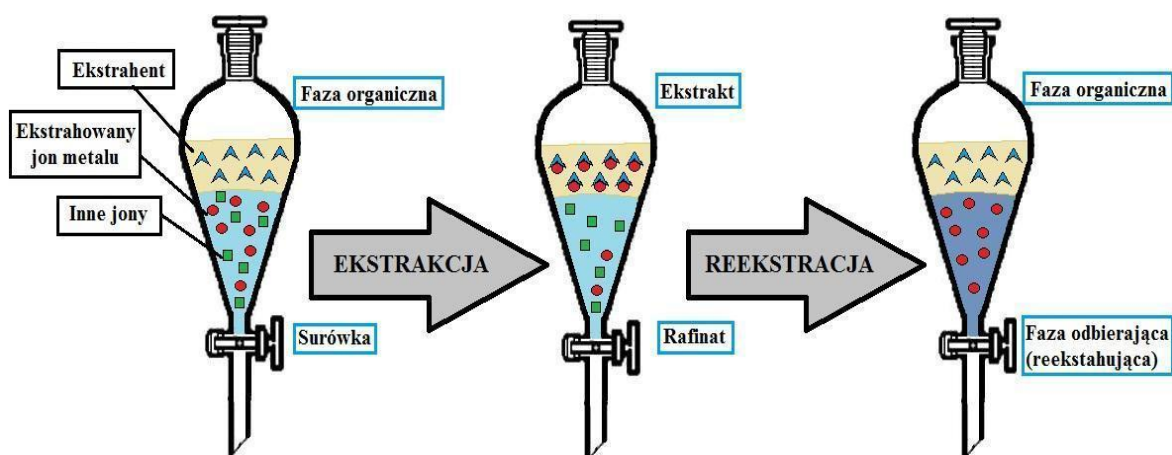
II.4. Ekstrakcja i reekstrakcja

II.4.1. Charakterystyka ekstrakcji i reekstrakcji

Ekstrakcja jest ważną operacją jednostkową w hydrometalurgii, ponieważ umożliwia odseparowanie wybranych składników ze wzbogaconego metalami roztworu po ługowaniu (PLS, ang. *pregnant leach solution*) oraz pozwala na ich zatężenie [72, 73].

W ekstrakcji ciecz-ciecz jedną z faz ciekłych stanowi roztwór wodny, bogaty w składnik pożądaný (tzw. surówka), natomiast drugą jest faza organiczna, zawierająca substancję ekstrahującą. Ekstrahent jest składnikiem aktywnym, odpowiedzialnym przede wszystkim za przenoszenie pożądaných składników z roztworu wodnego do roztworu organicznego. W trakcie transportu jonów metali często zachodzi reakcja, prowadząca do wytworzenia się kompleksu jon metalu-ekstrahent, który to kompleks ma większą rozpuszczalność w roztworze organicznym niż same kompleksy. Separacja składnika ekstrahowanego jest możliwa ze względu na brak zdolności mieszania się obu faz. Podstawą separacji substancji jest różnica rozpuszczalności ekstrahowanego kompleksu w obu fazach. Aby ekstrakcja zaszła poprawnie, rozpuszczalność składnika w fazie organicznej musi być znacznie większa niż wodnej [72, 74].

Po przeprowadzonej ekstrakcji fazę organiczną poddaje się reekstrakcji, czyli przeprowadzeniu składnika z naładowanej fazy organicznej do fazy wodnej (reekstrahującej). Reekstrahent (roztwór odbierający) jest roztworem kwasu, zasady lub soli. Ekstrahowany składnik jest transportowany z roztworu organicznego i zatężany w roztworze odbierającym. Fazę organiczną po regeneracji można ponownie wykorzystać do kolejnej ekstrakcji. Na rysunku 9 przedstawiono schemat poglądowy ekstrakcji i reekstrakcji [74].



Rysunek 9. Zasada działania ekstrakcji i reekstrakcji

Podstawowym zjawiskiem, które zachodzi podczas ekstrakcji, jest dyfuzja ekstrahowanego składnika z roztworu o wyższym stężeniu do roztworu o niższym stężeniu, a czas trwania transportu zależy od czasu ustalenia stanu równowagi. Warunkami równowagi termodynamicznej są temperatura, ciśnienie i potencjał chemiczny każdego składnika, które to parametry są takie same w całym układzie. Prawo Nernsta (dystrybucji) opisuje podział składnika między obie fazy (równanie 13) [75]:

$$D = \frac{[C_{org}]^*}{[C_{(aq)}]^*} \quad (13)$$

gdzie:

D – stosunek podziału składnika między fazę organiczną i wodną,

$[C_{org}]^*$ – stężenie substancji rozpuszczonej w fazie organicznej po ekstrakcji,

$[C_{aq}]^*$ – stężenie substancji rozpuszczonej w fazie wodnej po ekstrakcji.

W danych warunkach, stosunek podziału ekstrahowanego składnika w fazie organicznej i w fazie wodnej jest stały. Prawo Nernsta można stosować tylko w przypadku braku rozpuszczalności obu faz i reakcji chemicznych między składnikami oraz braku dysocjacji ekstrahowanego składnika [76].

Innym istotnym parametrem charakteryzującym ekstrakcję jest współczynnik separacji ($S_{M1/M2}$) jednego składnika (M_1) od innego (M_2). Jest to stosunek współczynników D dwóch składników rozpuszczonych w tych samych warunkach ekstrakcji:

$$S_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} \quad (14)$$

gdzie: S_{M_1/M_2} – jest współczynnikiem separacji składnika M_1 i M_2 ,
 D_{M_1} i D_{M_2} – są stosunkami podziału składnika M_1 i M_2 .

Im wyższy współczynnik separacji, tym łatwiejsza separacja składnika M_1 od M_2 . Jeśli współczynnik separacji wynosi 1, oznacza to, że składniki rozpuszczone M_1 i M_2 mają te same stosunki podziału i nie można ich rozdzielić przez ekstrakcję w danych warunkach [74]. Kolejnym ważnym parametrem jest wydajność ekstrakcji i może być obliczona w procentach (E) i wyraża ilość składników wyekstrahowaną do fazy organicznej z wyjściowej fazy wodnej [72].

$$E = \frac{100 \cdot D}{D + V_{aq}/V_{org}} = \frac{D}{1 - D} \cdot 100\% \quad (15)$$

Stosując wyżej przedstawione wzory można scharakteryzować ekstrakcję ilościowo. W celu przeprowadzenia efektywnej ekstrakcji jonów metali lub substancji [77, 78]:

- ekstrahent i rozpuszczalnik, obecny w fazie organicznej nie może mieszać się z fazą wodną (surówką). W ekstrakcji ciecz-ciecz głównie stosowane są rozpuszczalniki organiczne o **niskiej polarności**, m.in. toluen, heksan, eter dietylowy czy dichlorometan. Rozpuszczalnik powinien być stabilny chemicznie, termicznie i obojętny w stosunku do innych składników w reakcji,
- faza organiczna powinna wykazywać słabą rozpuszczalność wobec zanieczyszczeń, natomiast powinna być **selektywna** wobec substancji i jonów metalu ekstrahowanego,
- ekstrahent powinien być **bezpieczny w użytku**; jest to kryterium, które trudno spełnić, ponieważ rozpuszczalniki organiczne mogą być toksyczne lub/i palne. Rozpuszczalnikiem wykazującym działanie toksyczne i łatwopalność jest benzen, ze względu na działanie mutagenne został w 1967 roku sklasyfikowany jako czynnik rakotwórczy kategorii I w Unii

Europejskiej. Jego stosowanie jest ograniczone w dyrektywie w sprawie marketingu i użytkowania (76/769/EWG),

- w celu zmniejszenia kosztów i zapewnienia obiegu zamkniętego, konieczny jest **odzysk** rozpuszczalnika i ponowne użycie. Ekstrahent powinien charakteryzować się niską ceną i dostępnością na rynku,
- ekstrahent powinien mieć odpowiednią gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe. Duża różnica gęstości między fazami jest szczególnie ważna w przypadku ekstrakcji wykorzystującej grawitację do rozdzielania faz. Lepkość fazy organicznej powinna być mała, ponieważ duża lepkość powoduje trudności z pompowaniem fazy organicznej i szybkością przenoszenia masy.

Po dobraniu odpowiedniego ekstrahenta oraz rozpuszczalnika, kolejnym etapem jest wybór fazy reekstrahującej, której zadaniem jest efektywne przeniesienie danego składnika z naładowanej fazy organicznej z powrotem do fazy wodnej. Dobra faza reekstrahująca powinna spełniać następujące warunki [72, 74, 79-81]:

- wykazywać **wysoki stopień reekstrakcji**. Hydrofilowa faza reekstrahująca powinna efektywnie usuwać jony metali z naładowanej fazy organicznej i tworzyć kompleksy jonów metali w fazie wodnej. Dodatkowo faza reekstrahująca musi być **selektywna** wobec jonów odzyskiwanego metalu,
- powinna być zdolna do **zateżnienia jonów metali**. Jest to istotny parametr, który ułatwia kolejne operacje jednostkowe, jak elektrolizę metali czy strącanie,
- charakteryzować się dobrą kinetyką, zapewniającą efektywną reekstrakcję w **krótkim czasie kontaktu faz**. Czas przebiegu reakcji jest ściśle związany ze stopniem reekstrakcji i powinien przebiegać jak najszybciej, aby proces separacji był opłacalny,
- w trakcie rozdzielania się faz nie powinna tworzyć się trzecia faza, ponieważ uniemożliwia to odzysk ekstrahenta,
- **zachować zdolność regeneracji fazy organicznej** po reekstrakcji. Umożliwia to ponowne wykorzystanie fazy organicznej do kolejnej

ekstrakcji, co ma znaczący wpływ na zmniejszenie kosztów operacji jednostkowej,

- reekstrahent powinien być **dostępny komercyjnie** i tani.

Zastosowanie tych kryteriów podczas wyboru ekstrahenta i reekstrahenta zapewnia wydajny odzysk pożądanego składnika o odpowiedniej czystości.

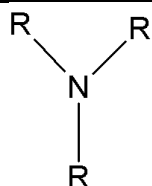
II.4.2. Ekstrahenty platynowców z roztworów modelowych i rzeczywistych

W literaturze ekstrakcja ciecz-ciecz opisywana jest jako skuteczna metoda oczyszczania i zatężania jonów platynowców, dlatego wielu naukowców poszukuje efektywnych i selektywnych ekstrahentów. Najczęściej jako ekstrahenty jonów PGM stosuje się fosfoniowe ciecze jonowe o nazwie handlowej Cyphos IL [83], aminy i czwartorzędowe sole amoniowe (Alamine 336, Alamine 304 i Aliquat 366) [83-85], hydroksyoksymy (LIX84I, LIX63 i LIX64N) [86], związki siarkoorganiczne (DHS, DOS i S210) [83], tlenki trialkilofosfiny [87] oraz pochodne pirydyny (ACORGA CLX 50) [88]. W tabeli 8 przedstawiono wzory strukturalne wybranych ekstrahentów.

Tabela 8. Wzory strukturalne wybranych ekstrahentów PGM (R – podstawnik) [83, 86-92]

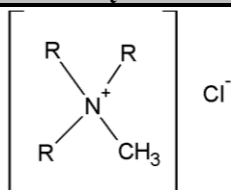
Fosfoniowe ciecze jonowe typu Cyphos IL		
R ¹ =heksylowy, R ² =tetradecylowy	R ¹ =heksylowy, R ² =tetradecylowy, R ³ = trimetylopentylowy	R ¹ =heksylowi, R ² =tetradecylowy
Cyphos IL 101 – chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy	Cyphos IL 104 – bis(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinian triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy	Cyphos IL 102 – bromek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy

Aminy i czwarterzędowe sole amoniowe



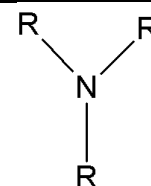
R=oktylowy

Alamine 336 – trioktyloamina



R= oktylowy

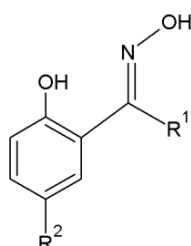
Aliquat 336 – chlorek metylo-trioktyloamoniowy



R= dodecylowy

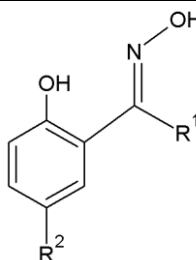
Alamine 304 – tridodecylloamina

Hydroksyoksymy



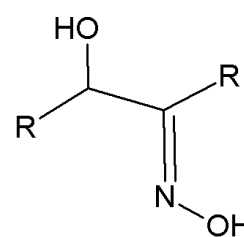
R¹=metylowy, R²= nonylowy

LIX 841 – oksym 2-hydroksy-5-nonyloacetofenonu



R¹= benzylowy, R²= nonylowy

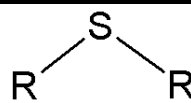
LIX 64N – oksym 2-hydroksy-5-nonylobenzofenonu (LIX 65 zawierający (3-4%) LIX 63)



R= etylowy(pentylowy)

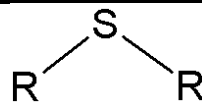
LIX 63 – oksym 5,8-dietylo-7-hydroksy-6-dodekanonu

Związki siarkoorganiczne



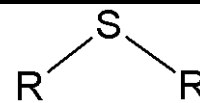
R= heksylowy

DHS – siarczek diheksylu



R= oktylowy

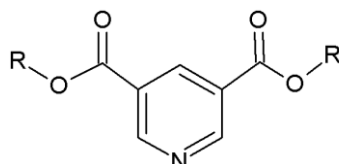
DOS – siarczek dioktylu



R= izopentylowy

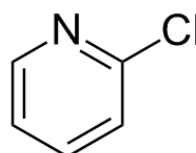
S210 – siarczek diizopentylu

Pirydyna i jej pochodne



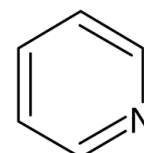
R= izodecylowy

ACORGA CLX50 – pirydino-3,5-dikarboksylan diizodecyłu

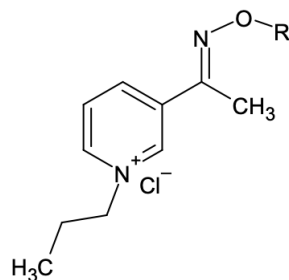


R=chloro

2-chloropirydyna

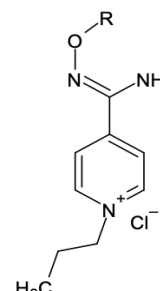


Pirydyna



R=decylowy

D3EI-PrCl – chlorek 3-[1-(decyloksymino)etano]-1-propylopirydyniowy



R=etyloheksylowy

Eh4IA-PrCl – chlorek 4-[1-amino(2-etyloheksyloksymina)]-1-propylopirydyniowy

Przedstawione w tabeli 8 ekstrahenty badane były w skali laboratoryjnej lub używane komercyjnie. Ekstrahenty siarczkowe DHS lub DOS stosowane są w rafineriach Vale (Anglia) i Lonrho (RPA), w celu selektywnego oddzielania Pd(II) od kwaśnych roztworów po ługowaniu PGM. Wadą tych ekstrahentów podczas ekstrakcji jest to, że utleniają się do sulfotlenku di-n-heksylu (DHSO) i di-n-oktylosulfotlenku (DOSO) przez kontakt z utleniaczami obecnymi w kwaśnej fazie wodnej ($> 3 \text{ M HCl}$), co ma bezpośrednio wpływ na selektywność ekstrakcji jonów Pd(II) wobec Pt(IV), Fe(III) i Rh(III). Dialkylsiarczki ekstrahują Pd(II) przez koordynację atomu siarki, tworząc w kwaśnym medium kompleks $\text{H}_2\text{PdCl}_2\text{L}_2$, gdzie L oznacza cząsteczkę ekstrahenta. Ekstrahent z grupy hydroksyoksymów LIX 84I także jest stosowany w przemyśle, w rafinerii Johnson Matthey (Anglia) i Anglo (RPA) do odzysku Pd(II). Kinetyka reakcji jest jednak wolna, i żeby ją poprawić, dodaje się do fazy organicznej dodatki w postaci amin organicznych. Niestety, te dodatki zmniejszają selektywność ekstrakcji Pd(II) [93, 94].

Do grupy ekstrahentów amoniowych zalicza się Alamine 336 i 304-1, natomiast Aliquat 336 jest czwartorzędową solą amoniową. Jednak mechanizm ekstrakcji PGM zarówno aminami, jak i solami czwartorzędowymi jest taki sam. Aliquat 336 ekstrahuje PGM poprzez reakcję wymiany anionów, tracąc podczas ekstrakcji swój jon chlorkowy. W przypadku amin najpierw musi dojść do sprotonowania aminy w kwaśnych roztworach, żeby następnie wyekstrahować PGM w reakcji wymiany anionów. Ekstrahenty te sprawdzają się zarówno w ekstrakcji Pt(IV), jak i Pd(II), jednak roztwory surówki nie mogą zawierać zbyt wysokiego stężenia jonów Cl^- , ponieważ równowaga ekstrakcji jest wtedy niekorzystnie przesunięta w stronę substratów, co obniża znacznie wydajność ekstrakcji jonów metali [94].

Kolejną grupą ekstrahentów są pochodne pirydyniowe, których działanie różni się mechanizmem ekstrakcji w porównaniu z aminami. Nienasycone związki heterocykliczne azotu mają rzadszą gęstość chmur elektronowych atomów w porównaniu do amin, co skutkuje zmniejszeniem ich zasadowości. Z tego powodu mechanizm ekstrakcji jest inny i pozwala to na koordynację z jonem metalu, a nie wymianę anionu. 2-chloropirydyna w trakcie ekstrakcji koordynuje Pd(II) poprzez atom N, tworząc kompleks z metalem ($\text{HCl} < 1 \text{ M}$), jednak wraz ze wzrostem kwasowości, ekstrakcja jest coraz mniej wydajna. Związek ten nie jest skutecznym ekstrahentem Pt(IV). Pirydyna

ma, natomiast, zupełnie inne oddziaływanie na jony PGM. W roztworach o niskiej kwasowości ($\text{HCl} < 1 \text{ M}$) jej oddziaływanie z Pd(II) jest silniejsze, niż z Pt(IV), jednak wraz ze wzrostem kwasowości powyżej 2 M HCl , pirydyna charakteryzuje się dobrym powinowactwem do Pt(IV). Wyżej opisane pochodne pirydynowe cechują się słabą rozpuszczalnością kompleksów PGM w rozpuszczalnikach organicznych, dlatego nie są stosowane jako ekstrahenty. Natomiast karboksylany pirydyny (ACORGA CLX50) charakteryzują się wolną kinetyką ekstrakcji Pd(II), szczególnie w roztworach kwaśnych (3 M HCl). W zespole prof. Karoliny Wieszczyckiej przeprowadzono badania nad syntezą nowych, zaawansowanych ekstrahentów, pochodnych pirydyny, zawierających w strukturze ugrupowania imidoamidowe lub iminowe. Nowo syntezowane ekstrahenty wykazały wysokie powinowactwo do Pd(II) i Pt(IV) z kwaśnych, modelowych roztworów chlorkowych. Wydajność ekstrakcji Pd(II) i Pt(IV) z surowek zawierających $0,1, 1$ i 3 M HCl za pomocą chlorku 3-[1-(decyloksymino)etano]-1-propylopirydyniowego (D3EI-PrCl) wynosiła powyżej 96% . Chlorek 4-[1-amina(2-etyloheksyloksymina)]-1-propylopirydyniowy (Eh4IA-PrCl), zawierający rozgałęzioną grupę etyloheksylową, nie okazał się tak efektywnym ekstrahentem PGM jak D3EI-PrCl [88, 94, 95].

Ostatnią opisywaną grupą ekstrahentów są fosfoniowe ciecze jonowe Cyphos IL. Ekstrahenty z tej grupy różnią się rodzajem i strukturą anionów, które to aniony mogą wpływać na reakcję ekstrakcji różnych metali, a tym samym wpływają na wydajność ekstrakcji jonów metali. Podobnie jak czwartorzędowe sole amoniowe, fosfoniowe ciecze jonowe mogą ekstrahować chlorokompleksy metali dwuwartościowych Pd(II), trójwartościowych Rh(III) i Ru(III), a także metali czterowartościowych Pt(IV), zgodnie z reakcjami addycji lub wymiany anionów. Cyphos IL 101 tworzy stabilne kompleksy PGM w roztworach kwaśnych ($> 3 \text{ M HCl}$), a kolejność ekstrakcji z roztworów wieloskładnikowych przebiega następująco: $[\text{PdCl}_4]^{2-} \sim [\text{PtCl}_6]^{2-} \leq [\text{RhCl}_6]^{3-}$. Wydajność ekstrakcji Pd(II) i Pt(IV) z roztworów rzeczywistych po ługowaniu katalizatora samochodowego po pierwszym etapie ekstrakcji wynosiła powyżej 85% [96-99].

W tabeli 9 przedstawiono przykłady ekstrakcji PGM z roztworów modelowych i rzeczywistych różnymi ekstrahentami.

Tabela 9. Ekstrakcja PGM z roztworów modelowych i rzeczywistych różnymi ekstrahentami

Roztwory modelowe				
Ekstrahent	Surówka	Warunki	Wydajność	Lit.
LIX 63	100 mg/dm ³ Pd(II) i Pt(IV), 0,5-9 M HCl	Stężenie ekstrahenta 0,02 M w nafcie, W/O=1, 30 min	E _{Pd} = 97, 73, 0% (z 0,5, 5 i 9 M HCl) E _{Pt} ~ 0%	[100]
[P ₈₈₈₁₂] ⁺ [Cl] ⁻ - chlorek trioktylo(dodecylo)fo sfiowy	100 mg/dm ³ Pt(IV), Pd(II) i Rh(III) w 0,1-5 M HCl	W/O=2, 180 min	E _{Pt} =E _{Pd} =100%, w całym zakresie stężenia 0,1-5 HCl, Rh(III) od 85% (0,1 M HCl) do <10% (5 M HCl)	[101]
Czyste ciecze jonowe: [A336][Cl], [A336][Br], [A336][I]	10,5 mg/dm ³ Pt(IV), 24,0 mg/dm ³ Pd(II), 6,81 mg/dm ³ Rh(III), 1427 mg/dm ³ Al(III), 60,3 mg/dm ³ Ce(III), 4,03 mg/dm ³ jony Cr 80,2 mg/dm ³ jony Fe, 8,7 mg/dm ³ La(III), 310 mg/dm ³ Mg(II), 3,25 mg/dm ³ jony Mn, 2,28 mg/dm ³ Mo(VI), 4,74 mg/dm ³ Ni(II), 0,96 mg/dm ³ Pb(II), 3,28 mg/dm ³ Si(IV), 28,7 mg/dm ³ Sn(IV), 60,4 mg/dm ³ Zn(II), 419 mg/dm ³ Zr(IV), 6 M HCl	W/O= 3, 60 min, 2000 rpm	E _{Pt} =E _{Pd} =100%, brak informacji o pozostałych jonach metali	[102]
Cyphos IL 101, Cyphos IL 102, Cyphos IL 104 w toluenie	1,1 mM Pt(IV), 0,8 mM Pd(II), 0,6 mM Ru(III), 0,4 mM Rh(III) w 0,8 M HCl (całkowity Cl ⁻ równy 2,5 M)	Stężenie ekstrahenta 0,005 M, W/O = 1, 20 min	E _{Pt} ~E _{Pd} > 95% E _{Ru} = 55% E _{Rh} < 15%	[89]
DMDCHTDGA- N,N-dimetylo-N,N- dicykloheksyloctodig likolamid	0,5 g/dm ³ Pt(IV), 1 g/dm ³ Fe(III), 1 g/dm ³ Al(III), 4 g/dm ³ Ce(III), 6 M HCl	0,25 M DMDCHTDGA w toluenie, W/O=1, 30 min, 800 rpm	E _{Pt} = 98% E _{Fe} = 99,9% E _{Al} = 0,1% E _{Ce} = 0,1%	[103]
LIX 84I, LIX 64N, LIX 70 lub LIX 984 w dodekanie dla Pd(II) Alamina 336 w nafcie dla Pt(IV)	0,39 g/dm ³ Pt(IV), 0,5 g/dm ³ Pd(II), 26 g/dm ³ jony Fe, 20 g/dm ³ jony Mn, 5,4 g/dm ³ Ca(II), 6,2 g/dm ³ Zn(II), 1,3 g/dm ³ Cu(II), 8,6 g/dm ³ Al(III), 0,3 g/dm ³ Ni(II), 0,06 g/dm ³ Co(II), 0,42 N H ⁺	I etap: 8% LIX 984 w dodekanie przy W/O = 5 i pH = 2,75. II etap: 1% Alamina 336 w nafcie przy W/O = 3 i pH = 1	I etap: E _{Pd} ~100% II etap: E _{Pt} = 100%	[92]

Naukowcy poszukują nowych, innowacyjnych ekstrahentów, które w przyszłości mogą okazać się skuteczne i selektywne w procesie recyklingu PGM ze źródeł wtórnych. Badania nad zastosowaniem cieczy jonowych (ILs) w odzyskiwaniu PGM z roztworów modelowych są obecnie jednym z najbardziej aktywnych obszarów badań nad ekstrakcją ciecz-ciecz. Jednak w literaturze jest niewiele informacji na temat ekstrahentów stosowanych do odzysku PGM z roztworów rzeczywistych po ługowaniu katalizatorów samochodowych.

II.4.3. Reekstrahenty platynowców z roztworów modelowych i rzeczywistych

Po przeprowadzeniu ekstrakcji jonów metali, kolejnym etapem jest ich reekstrakcja do fazy wodnej. Dobór odpowiedniej fazy reekstrahującej jest znaczący i pozwala na odseparowanie od siebie jonów metali, co ma znaczenie dla dalszych etapów odzysku, m.in. elektrolizy i strącania. W literaturze jest wiele przykładów reekstrahentów PGM, wybrane przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Reekstrakcja PGM różnymi fazami wodnymi

Reekstrahent	Naładowana faza organiczna	Warunki	Wydajność	Lit.
0,1 M tiomocznik w 1 M HNO ₃	9,9· 10 ⁻³ M Pd(II) i 1,0· 10 ⁻² M Pt(IV) w [HTOA][NO ₃]	O/W= 1/10, 30 min	S _{Pd} = 91% S _{Pt} = 34%	[104]
5 M HNO ₃	376 mg/dm ³ Pt(IV), 3,6 mg/dm ³ Pd(II) w [C ₈ mim][Tf ₂ N] z 10 wt% dodatkiem [P _{6,6,6,14}][Cl]	O/W=1/4, >3 h	S _{Pt} > 98% S _{Pd} = 100%	[105]
0,5 M tiomocznik w 1 M HCl lub 4 M NH ₄ SCN w 1,5 M NH ₄ OH	0,096 mM Pd(II) w 5 mM EEImT w [EMIm]NTF ₂	Brak informacji	S _{Pt} > 96%	[106]
1, 2 lub 6 M NH ₄ OH	678 mg/dm ³ Pt(IV), 672 mg/dm ³ Pd(II), 11,8 mg/dm ³ Rh(III), 27,7 mg/dm ³ Au(III) w [A336][I]	O/W= 1/1, 60 min	Dla 1, 2 i 6 M NH ₄ OH: S _{Pt} = 0,97/3,74/25,9% S _{Pd} = 89,8/90,3/94,7% S _{Rh} = 4,25/5,76/13,9% S _{Au} = 0,04/0,08/0,12%	[102]

c.d. tabeli 10

Reekstrahent	Naładowana faza organiczna	Warunki	Wydajność	Lit.
10 M HCl	19,2 mg/dm ³ Os(IV), 18,6 mg/dm ³ Pt(IV), 19 mg/dm ³ Pd(II), 13,0 mg/dm ³ Ru(III), 10,2 mg/dm ³ Ir(III), 2,4 mg/dm ³ Rh(III) w 20 mM w D2EHAF	O/W=1, 60 min	S _{Os} = 9,7% S _{Pt} = 51% S _{Pd} = 91% S _{Ru} = 64% S _{Ir} = 94% S _{Rh} = 100%	[107]

Pd(II) z naładowanej fazy organicznej można skutecznie reekstrahować za pomocą roztworu tiomocznika w kwasie chlorowodorowym lub wody amoniakalnej. Tiomocznik wykazuje silne powinowactwo do Pd(II), ze względu na obecność donorowych atomów S i N, co powoduje silne kompleksowanie Pd [94]. Związki zawierające w swojej strukturze atom N-donora, takie jak HNO₃ i NH₃, są również stosowane jako reekstrahenty PGM. Innymi reekstrahentami mogą być związki zawierające grupę tiocyjanową, m.in. NH₃SCN i NaSCN, które tworzą z PGM kompleksy tiocyjanianowe, wykazujące większą trwałość, niż kompleksy halogenkowe [108].

II.5. Nanocząstki

II.5.1. Charakterystyka i zastosowanie nanocząstek

Nanotechnologia to nauka zajmująca się badaniem nanocząstek (ang. *nanoparticles*, NP) o wielkości od 1 do 100 nm. Zastosowanie nanocząstek w różnych dziedzinach w ostatnich latach zyskało na popularności, ponieważ cząstki wielkości nanometrycznej wykazują odmienne właściwości w porównaniu z ich odpowiednikami o większej wielkości. Nanocząstki są różnorodne pod względem chemicznym, ponieważ mogą być tlenkami metali, metalami, związkami krzemu, materiałami ceramicznymi, cząstkami organicznymi i biologicznymi. Materiały są uznawane za nanometryczne jeżeli ich długość, grubość lub/i szerokość są poniżej 100 nm. W zależności od ogólnego kształtu materiały mogą być wymiaru przestrzennego 0D, 1D, 2D lub 3D [109, 110].

Każdy nanomateriał należy odpowiednio scharakteryzować, a kluczowymi parametrami są [109, 110]:

- **budowa atomowa:** skład chemiczny i struktura krystaliczna,

- **parametry geometryczne:** kształt, wielkość i rozkład wielkości cząstek,
- **układ przestrzenny:** tworzenie aglomeratów i stężenie cząstek w układzie,
- **budowa powierzchni:** powierzchnia właściwa, funkcjonalizacja powierzchni, topografia i ładunek powierzchniowy.

Unikalne właściwości fizyczne i chemiczne powodują, że nanocząstki są coraz częściej stosowane w różnych dziedzinach nauki. Nanocząstki charakteryzują się odmiennymi właściwościami mechanicznymi, takimi jak moduł sprężystości, twardość, naprężenia i odkształcenia, przyczepność i tarcie, w porównaniu do mikrocząstek. Spowodowane jest to inną objętością, powierzchnią i efektami kwantowymi nanocząstek [109, 111]. Stwierdzono, że twardość i wytrzymałość mechaniczna nanocząstek czystych metali (rozmiar około 10 nm) są do siedmiu razy wyższe, niż w przypadku cząstek metali o rozmiarze większym niż 1 μm . Wraz ze zmniejszaniem się wielkości cząstki, zwiększa się powierzchnia granic na jednostkę objętości, co może skutkować wzrostem twardości i wytrzymałości [112].

Inną istotną cechą nanocząstek jest wysokie przewodnictwo cieplne. Oczekuje się, że płyny zawierające zawieszone cząstki stałe będą wykazywać znacznie lepsze przewodnictwo cieplne w porównaniu z konwencjonalnymi płynami do wymiany ciepła. Przykładem takich roztworów mogą być nanociecze, które wytwarzane są przez dyspergowanie stałych nanocząstek w cieczach, m.in. wodzie, glikolu etylenowym lub olejach. Wykazują one lepsze właściwości przenoszenia ciepła ze względu na większą i bardziej rozbudowaną całkowitą powierzchnię nanocząstek, co dodatkowo zwiększa również stabilność zawiesiny. Przykładem nanocieczy może być CuO-NP lub Al₂O₃-NP dyspergowane w wodzie [110].

Kolejną unikalną cechą niektórych nanocząstek jest aktywność katalityczna, która wzrasta wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru nanomateriału. Przykładem jest złoto, które w swojej masie jest uważane za nieefektywny katalizator. Jednak po zmniejszeniu go do rozmiaru nanocząstek, wykazuje zwiększoną aktywność katalityczną w utlenianiu CO. Wysoka aktywność wynika z dużej powierzchni właściwej, dużego rozmiaru porów i dostępnych miejsc aktywnych, które sprzyjają kontaktowi między katalizatorem a reagentami. Zmniejszeniu wielkości cząstek często towarzyszy wzbogacenie defektów powierzchni (krawędzie kryształów, narożników i powierzchni). Innymi przykładami aktywnie katalitycznych nanocząstek są metale szlachetne w postaci metalicznej Pt, Pd,

Rh i Ag lub tlenków, np.: PtO_x , PdO_x , Rh_xO_y i AgO_x , metale lub tlenki metali z grupy przejściowej (Co, V, Mo, Fe, Ti i Cu), nanomateriały węglowe: tlenek grafenu, grafen, fuleren, nanorurki węglowe oraz glinokrzemiany w postaci zeolitów. Ważnym aspektem jest również stabilność i trwałość nanokatalizatorów, która może się zmniejszać wraz z długotrwałym stosowaniem w warunkach reakcji. Dezaktywacja katalizatora może zajść w wyniku tworzenia się koksu organicznego, zatrucia i spiekania [113-116].

Niektóre nanocząstki, takie jak Ag-NP, wykazują właściwości antybakteryjne, jednak szczegółowy mechanizm działania antybakteryjnego nie jest do końca poznany. Działanie przeciwdrobnoustrojowe prawdopodobnie jest powiązane z czterema głównymi etapami: adhezją do powierzchni bakterii, destabilizacją ściany i błony komórkowej bakterii ze zmianą jej przepuszczalności, indukcją toksyczności i stresu oksydacyjnego bakterii i modyfikacją metabolizmu. Na adhezję do powierzchni bakterii ma wpływ rozmiar i potencjał zeta nanocząstek, który to potencjał może być dodatni, ujemny lub obojętny. Nanocząstki mogą wnikać do środka bakterii lub osadzać się na jej ścianie komórkowej, uwalniając jony Ag^+ , destabilizujące potencjał błonowy. Wewnątrz komórki jony oddziałują z licznymi strukturami, białkami, lipidami i DNA, powodując dysfunkcję i zniszczenie komórki. Innymi nanocząstkami wykazującymi działanie antybakteryjne są ZnO, Au, MgO, TiO_2 , Cu, Al_2O_3 , CuO i Fe_3O_4 -NP [117-119].

Nanocząstki otrzymane z materiałów, takich jak magnetyt i jego forma utleniona (Fe_3O_4 i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), czyste metale (Fe i Co), ferromagnetyki (CoFe_2O_4 lub MgFe_2O_4) oraz stopy (FePt) wykazują właściwości magnetyczne. Efekt magnetyczny jest spowodowany przez ruchy cząstek, które mają zarówno masę, jak i ładunki elektryczne. Te cząstki to elektrony, dziury, protony oraz jony dodatnie i ujemne. Wirująca, naładowana elektrycznie cząstka tworzy dipol magnetyczny, tzw. magneton, i może być on połączony z innymi grupami, jak w przypadku materiałów ferromagnetycznych. Domena magnetyczna odnosi się do objętości materiału ferromagnetycznego, w którym wszystkie magnetony są ustawione w tym samym kierunku przez siły wymiany. Na właściwości magnetyczne ma wpływ rodzaj wybranej reakcji syntezy. Materiały żelazo- i ferromagnetyczne mają nieregularny kształt cząstek, gdy są otrzymywane przez mielenie materiałów sypkich. Natomiast, gdy są syntetyzowane za pomocą metod mokrych, atomizacji plazmowej lub z faz gazowych i aerozolu, mogą mieć kształt kulisty. Wybór odpowiedniej metody syntezy określa w dużej mierze stopień oraz rozkład

defektów strukturalnych, co ma bezpośredni wpływ na zachowanie magnetyczne otrzymanych materiałów [120, 121].

Nanocząstki najczęściej stosowane są w następujących dziedzinach:

- **Przemysł kosmetyczny.** ZnO i TiO₂-NP są obecnie stosowane jako filtr ultrafioletowy (UV) w kremach przeciwsłonecznych oraz używa się ich w kremach na dzień, podkładach i balsamach do ust. Producenci kosmetyków wykorzystują także Au i Ag-NP w produktach takich jak dezodoranty, kremy do twarzy i pasty do zębów, ze względu na antybakteryjne działanie tych związków. Cu-NP są używane w przemyśle kosmetycznym jako dodatek do barwników [122-125].
- **Medycyna.** Au-NP są używane w badaniach nad diagnostyką i leczeniem nowotworów, m.in. w eksperymentalnej terapii fototermicznej, a także jako nanosensory biologiczne. Ag-NP ze względu na swoje właściwości antybakteryjne, wykorzystywane są w preparatach stosowanych w leczeniu ran, martwicy naskórka i oparzeń. Nanocząstki hydroksyapatytu wykazują biokompatybilność z tkankami kostnymi, dlatego używane są w medycynie i stomatologii, jako matryce do rusztowania tkanek, dodatek do cementów kostnych oraz implantów. Nanocząstki magnetyczne znalazły zastosowanie w terapii antynowotworowej oraz w obrazowaniu medycznym techniką magnetycznego rezonansu jądrowego. Naukowcy przeprowadzają także badania nad zastosowaniem nanomateriałów jako nośników leków i biosensorów, wykorzystywanych do określania stężenia glukozy u cukrzyków [109, 126-129].
- **Kataliza.** Ze względu na wysoką aktywność katalityczną w rozmiarze nanometrycznym, Au-NP są stosowane w wielu układach katalitycznych, takich jak niskotemperaturowe utlenianie CO, chlorowodorowanie acetylenu, selektywne uwodornianie związków nitrowych i selektywne utlenianie alkoholi. Pt-NP wykazują dobrą aktywność katalityczną w wielu reakcjach, w tym utlenianiu związków organicznych i reakcji redukcji NO. Z kolei Co-NP charakteryzują się właściwościami magnetycznymi wykorzystywanymi w wielu dziedzinach. Katalizatory

na bazie kobaltu są szeroko stosowane w reakcjach z udziałem CO, takich jak uwodornienie CO do paliw ciekłych w procesie Fischera-Tropscha [116-130]. Informacje o wykorzystaniu właściwości katalitycznych PGM-NP umieszczono w rozdziale II.6.4.

- **Elektronika.** Półprzewodnikowe polimerowe NP zostały wykorzystane w fotowoltaice, tranzystorach i diodach elektroluminescencyjnych. Sn i Si-NP osadzone na materiale węglowym znalazły zastosowanie jako anody, natomiast LiCoPO_4 -NP wykorzystywane są jako katody w akumulatorach litowo-jonowych [131].
- **Przemysł spożywczy.** NP uważane są za obiecujące materiały w układach dostarczania substancji (np.: micelle, liposomy, nanoemulsje i nanocząstki biopolimerowe) oraz w bezpieczeństwie żywności (np. nanoczujniki). Na popularności zyskało kapsułkowanie nanocząstek składników aktywnych (np.: polifenoli, minerałów i mikroelementów), w celu ochrony ich przed utlenianiem. Nanocząstki wykorzystywane są także przy produkcji opakowań do żywności. Nanokompozyty nylonowe stosowane są w wielowarstwowych butelkach PET do piwa i innych napojów alkoholowych, w celu zachowania świeżości, dzięki zapewnieniu bariery dla przepływu tlenu i dwutlenku węgla. Natomiast folie z dodatkiem nanocząstek krzemianowych, ograniczają przepuszczalność tlenu i wilgoci, co zapobiega utlenianiu żywności i wydłuża czas życia produktu [132].

Nanotechnologia może zrewolucjonizować wiele produktów, procedur i zastosowań w przemyśle, a także rozwinąć nowe kierunki w świecie nauki. Wady i zalety nanotechnologii zestawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Porównanie zalet i wad nanotechnologii [133, 134]

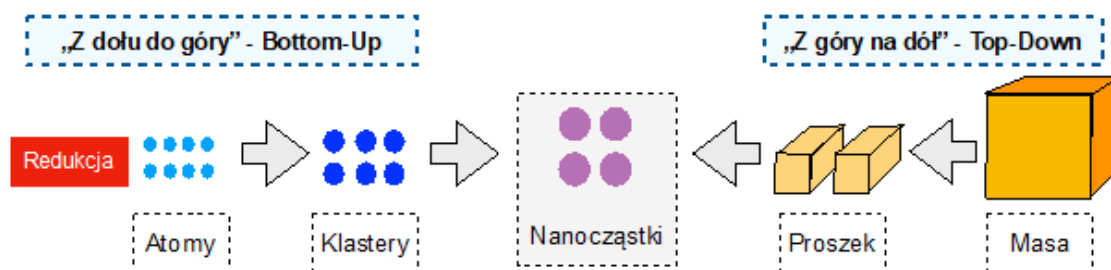
Nanocząstki	
Zalety	Wady
<ul style="list-style-type: none">● unikalne właściwości fizyczne i chemiczne● pomniejszenie skali● rozwój dziedzin naukowych i technologii● udoskonalenie leków i podniesienie standardu życia	<ul style="list-style-type: none">● brak wiedzy na temat wpływu nanocząstek na szlaki i procesy biochemiczne w organizmie człowieka● wysoka cena produkcji nanomateriałów● krótki okres trwałości● niewiele informacji o toksyczności wobec środowiska

Dziedziny, które czerpią korzyści z ciągłego rozwoju nanotechnologii w zakresie produktów elektronicznych, obejmują m.in. nanodiody, nanotranzystory, wyświetlacze plazmowe, komputery. Nanotechnologia może również przynieść korzyści sektorowi energetycznemu. Takie elementy jak baterie, ogniwa paliwowe i ogniwa słoneczne, mogą być mniejsze i bardziej efektywne dzięki wykorzystaniu nanotechnologii. Poprzez zwiększenie liczby miejsc aktywnych i powierzchni kontaktu, nanocząstki mogą być bardziej skutecznymi katalizatorami w porównaniu z katalizatorami o większej masie. Inną branżą, której nanotechnologia przyniesie korzyści jest sektor produkcyjny, który będzie potrzebował materiałów takich jak nanorurki, nanocząstki i inne podobne elementy, do produkcji odzieży, opakowań, elektroniki, katalizatorów, itp. Materiały są często trwalsze, mocniejsze i lżejsze niż te, które nie są produkowane za pomocą nanotechnologii. Dodatkowo rozwój nanotechnologii może mieć wpływ na sektor medyczny i pozwoli na szybsze diagnozowanie i leczenie chorych poprzez opracowanie nowych leków oraz nanonośników [134, 135].

II.5.2. Metody otrzymywania nanocząstek

Wyróżnia się dwie techniki syntezy nanocząstek: „z dołu do góry“ (ang. *bottom-up*) i „z góry na dół“ (ang. *top-down*). W pierwszej metodzie materiał sypki jest rozbijany na mniejsze cząstki o rozmiarach nanometrycznych, natomiast druga polega na wytworzeniu nanocząstki poprzez układanie atomów na sobie, co powoduje powstanie

płaszczyzn kryształów, które dalej układają się na sobie, co skutkuje syntezą klasterów, a na końcu ostatecznej cząstki (rysunek 10) [136].

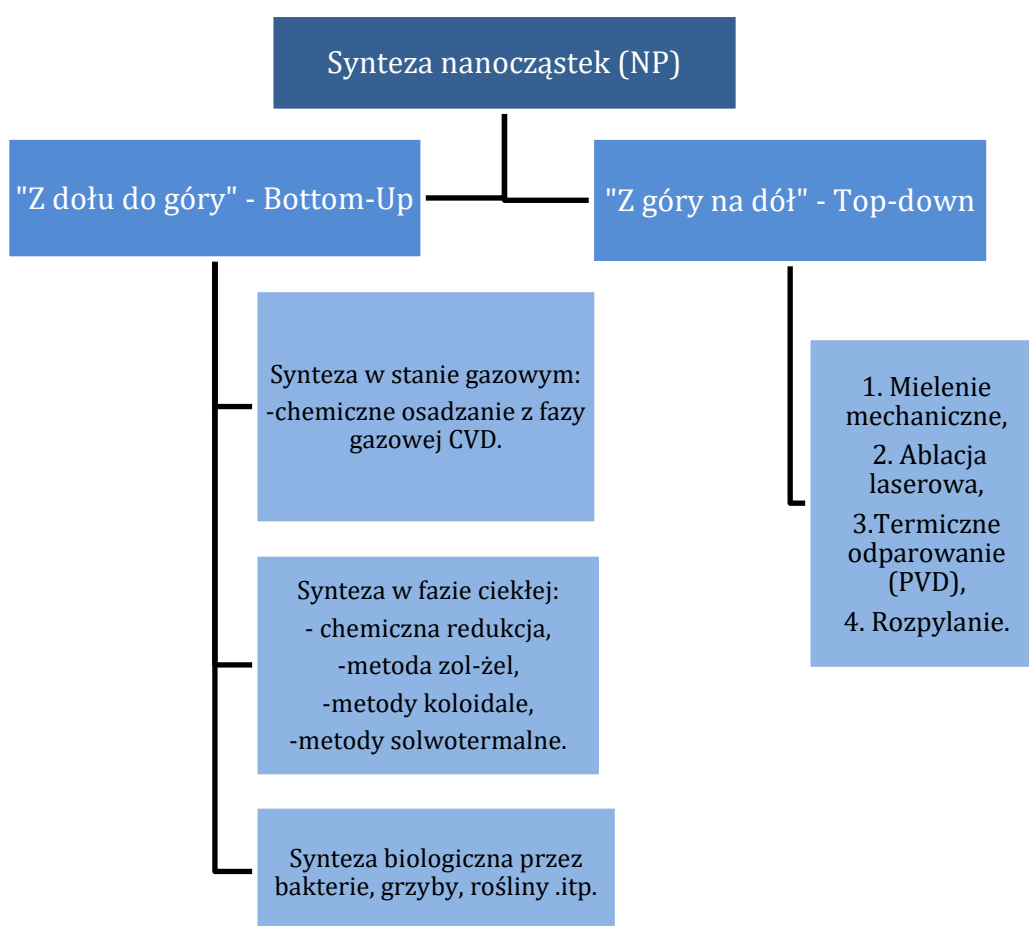


Rysunek 10. Główne techniki syntezy nanocząstek [137]

Nanocząstki są wytwarzane różnymi metodami, w różnych środowiskach i fazach (rysunki 10 i 11). Do tej pory, ze względu na właściwości fizyczne i chemiczne, i liczne zastosowania nanocząstek, społeczność naukowa włożyła wiele wysiłku w opracowanie odpowiednich technik wytwarzania nanocząstek. W metodzie „z góry na dół” zazwyczaj stosowane są techniki fizyczne, takie jak **mechaniczne mielenie**. Rozmiar materiału sypkiego ulega zmniejszeniu dzięki działaniu mechanicznemu, w celu rozdrobnienia większej struktury, jednocześnie powodując odkształcenia plastyczne wraz ze wzrostem czasu mielenia. Po zmieleniu powstają NP z defektami na granicy ziaren o zwiększonej powierzchni. Inną metodą „z góry na dół” jest **ablacja laserowa**, która wykorzystuje laser do wytwarzania cząstek z powierzchni podłoża, w celu stworzenia nanostruktur. Ablacja następuje wtedy, gdy substancja pochłonie wystarczającą ilość energii do stopienia lub odparowania. Zazwyczaj w tej metodzie wiązka lasera skupiona jest na metalowym celu zanurzonego w cieczy. W wyniku działania lasera wytwarzane są opary kropli stopionego metalu lub plazma, a te następnie reagują z ciekłym ośrodkiem, tworząc NP. Kolejną metodą jest **termiczne odparowanie**, w którym ciepło powoduje rozkład termiczny. W trakcie syntezy materiał stały ulega odparowaniu w wysokiej temperaturze w próżni, co ułatwia ruch cząstek pary i bezpośrednie dotarcie do podłoża, gdzie pary te ponownie przechodzą w stan stały, tworząc cienką warstwę zawierającą NP. Ostatnią metodą najczęściej wykorzystywaną do syntezy nanocząstek jest **rozpylanie**. W trakcie tej operacji NP osadzają się na powierzchni podłoża, dzięki rozpyleniu cząstek po bombardowaniu wysokoenergetycznymi jonami gazu lub plazmy, wytworzonymi

przez pole elektryczne. Wymiana pędu między atomami i jonami pierwiastka powoduje rozpylanie i osadzenie cienkiej warstwy NP [109, 138, 139].

Do zalet metody „z góry na dół“ należy jej prostota, generowanie stosunkowo czystych cząstek i brak lub używanie małych ilości odczynników. Jednak w tych metodach trudno syntezować cząstki o zbliżonym do siebie rozmiarze, strukturze i kształcie. Ponadto wytwarza się spora ilość odpadów oraz operacje te są energochłonne [109, 138].



Rysunek 11. Podział metod najczęściej stosowanych do syntezy nanocząstek [139]

Innym sposobem syntezy NP są metody „z dołu do góry“, które można podzielić na syntezę w fazie ciekłej, gazowej i biologiczną. W **biologicznej syntezie** NP do wytwarzania różnych nanocząstek wykorzystuje się drobnoustroje, m.in. bakterie, grzyby i glony. Mikroorganizmy mają zdolność akumulacji i detoksykacji metali

ciężkich, dzięki różnym enzymom, które są w stanie redukować sole metali do nanocząstek metali, o wąskim rozkładzie wielkości. Z tego powodu synteza nanocząstek metodami biologicznymi, której zaletami są: nietoksyczność, powtarzalność produkcji, łatwe powiększanie skali i dobrze zdefiniowana morfologia, stała się nowym trendem w produkcji nanocząstek. Syntezę biologiczną kwalifikuje się jako przyjazną środowisku, ponieważ pozwala uniknąć używania toksycznych chemikaliów oraz wykorzystania dużej ilości energii podczas syntezy. Jednak metoda biologiczna ma też pewne wady, takie jak możliwy brak równowagi ekologicznej w naturalnych biozasobach (drobnoustroje, rośliny) z powodu nadmiernego wykorzystania, różnica w stężeniach aktywnych związków redukujących w drobnoustrojach, spowodowana zmianami sezonowymi lub klimatycznymi, co wpływa na efektywność syntezy oraz problemy z syntezą niektórych NP, ze względu na wymóg stosowania silnych środków redukujących. Większość opartych na mikroorganizmach syntez nanocząstek przebiega powoli i charakteryzuje się niską wydajnością. Dodatkowo metoda biologiczna jest czasochłonna, ponieważ występują w niej inne złożone etapy, takie jak pobieranie próbek, izolacja, hodowanie i konserwacja drobnoustrojów [136, 140, 141].

Kolejną grupą metod jest synteza w **fazie ciekłej**, którą można podzielić na kilka rodzajów. W metodzie **zol-żel** prekursor (zazwyczaj alkohol metalu) rozpuszcza się w wodzie lub alkoholu i przekształca w żel, przez ogrzewanie i mieszanie metodą hydrolizy/alkoholizy. Żel uzyskany z hydrolizy/alkoholizy jest mokry, dlatego należy go wysuszyć odpowiednimi metodami, w zależności od pożądanych właściwości i zastosowania żelu. Po etapie suszenia, wytworzone żele proszkuje się, a następnie kalcynuje. Metoda zol-żel stosowana jest w skali przemysłowej i umożliwia jednoczesne i efektywne wytwarzanie dwóch lub więcej rodzajów nanocząstek w jednym etapie, poprzez zmieszanie dwóch lub więcej prekursorów metali w określonych proporcjach. Na hydrolizę i kondensację w procesie zol-żel wpływa kilka parametrów, np.: aktywność prekursora, ilość wody i prekursora, pH, temperatura i rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika. Prekursorami mogą być sole, tlenki, kompleksy oraz, najczęściej stosowane, alkoholany rozpuszczalne w odpowiednich rozpuszczalnikach. Metoda zol-żel pozwala na kontrolę składu chemicznego produktu; szczególnie nadaje się do przygotowania materiałów wieloskładnikowych, jednak czas reakcji jest długi [142-144].

Jedną z najczęściej stosowanych metod syntezy NP jest **redukcja chemiczna**, która wykorzystuje jako środki redukujące różne związki organiczne i nieorganiczne. W tej metodzie, jako prekursorzy metali używa, się rozpuszczalne w wodzie kationy. W wyniku tworzenie skupisk zredukowanych atomów metali w trakcie syntezy następuje wzrost wielkości cząstek, aż do osiągnięcia pewnej, stabilnej termicznie, wielkości. Podczas syntezy istotne jest stosowanie odpowiednich środków stabilizujących, otaczających lub wiążących się z NP, które chronią cząstki przed sedymentacją, aglomeracją lub utratą właściwości powierzchniowych. W rozdziale II.6.1. niniejszej pracy przedstawiono czynniki redukujące i stabilizujące, stosowane podczas syntezy PGM-NP [145, 146].

Metodę **solwotermiczną** stosuje się do przygotowania nanofazy w obecności wody lub innych organicznych związków chemicznych, takich jak metanol, etanol i polioliol, jako rozpuszczalnik. Synteza NP odbywa się w zamkniętych naczyniach, m.in. w autoklawach, w ciśnieniu i temperaturze powyżej parametrów otoczenia. Zakres temperatur stosowanych podczas reakcji wynosi od 100 do 1000°C, a zakres ciśnienia od 1 do 10000 bar, w zależności od rodzaju reakcji. Ze względu na szczególne warunki panujące w reaktorze, interakcje między reagentami są ułatwione, co daje jednorodnie krystaliczny produkt. Szybkość reakcji można zwiększyć o jeden do dwóch rzędów wielkości, stosując reakcje wspomagane mikrofalami (mikrofalowe solwotermalne). Otrzymane NP są powtarzalne pod względem czystości, krystaliczności, morfologii i wydajności otrzymywania. Jednak synteza na dużą skalę z użyciem tej metody jest energochłonna i skomplikowana [142, 147].

NP otrzymuje się także metodą **koloidalną**, polegającą na syntezie koloidalnych NP w fazie ciekłej w reakcji strącania chemicznego w warunkach, które pozwalają na kontrolowanie i zatrzymanie wzrostu cząstek w nanoskali, dając koloidalne zole. Osiąga się to przez połączenie prekursorów, które zawierają elementy składowe metali (tj. związki metaloorganiczne lub sole nieorganiczne) w wystarczająco wysokich temperaturach i/lub stężeniach, w obecności środka powierzchniowo czynnego lub stabilizatorów [148].

Ostatnią metodą syntezy w grupie „z dołu do góry” jest chemiczne **osadzanie z fazy gazowej CVD** (ang. *chemical vapor deposition*). Pary substancji osadzanej znajdują się w fazie gazowej i są kondensowane, w celu wytworzenia nanomateriału

w fazie stałej. Zarodkowanie zachodzi w wyniku reakcji chemicznej, w wyniku zderzeń i kondensacji. Metoda ta stosowana jest w produkcji przemysłowej, w syntezie nanorurek węglowych. Jednak CVD ma takie wady, jak wysoka cena realizacji, niewielkie ilości otrzymanych produktów i problemy związane z doбором aparatury [109, 142, 149].

II.6. Nanocząstki platynowców

II.6.1. Czynniki redukujące

W chemicznej redukcji używane są różne rodzaje czynników redukujących. Kinetyka redukcji, zarodkowania i wzrostu ma bezpośredni wpływ na wielkość i kształt wytworzonych nanocząstek. Jednak największy wpływ na syntezę NP ma dobór odpowiednich reagentów, ich stężeń oraz stosunek molowy poszczególnych składników mieszaniny wobec siebie [150]. W tabeli 12 przedstawiono przykłady różnych układów stosowanych podczas syntezy PGM-NP.

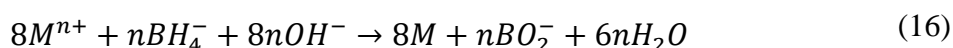
Tabela 12. Przykładowe układy stosowane podczas syntezy PGM-NP metodami chemicznej redukcji

Układy					
Metal	Prekursor	Reduktor	Roztwór stabilizujący	Rozmiar NP, nm	Lit.
	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O lub K ₂ PtCl ₄	NaBH ₄	PEI - polietylonoimina	12-70	[151]
	K ₂ PtCl ₄	NaBH ₄	TTAB - bromek tetrade cylotrimetylo- amoniowy lub PVP	8	[152]
Pt	H ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	Beta-cyklodekstryna Pluronic 127 -	2-3	[153]
	K ₂ PtCl ₄	HCOOH	kopolimer blokowy polioksyetylenowo- polioksypropylenowy	20-50	[154]
	[Pt(NH ₃) ₆] ⁴⁺	Kwas askorbinowy - C ₆ H ₈ O ₆	Guma arabska	220	[155]

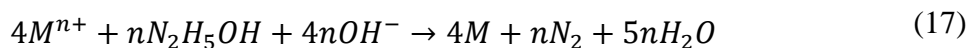
c.d. tabeli 12

Metal	Prekursor	Reduktor	Roztwór stabilizujący	Rozmiar NP, nm	Lit.
Pt	H ₂ PtCl ₆	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	PVP - poliwinylpiperolidon	5	[156]
	H ₂ PtCl ₆ ·3H ₂ O	C ₆ Na ₂ O ₆	-	2	[157]
	H ₂ PtCl ₆	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	-	>290	[158]
Pd	Na ₂ PdCl ₄	Kwas askorbinowy	PVP	8	[159]
	Na ₂ PdCl ₄	Kwas cytrynowy	PVP	25-40	[159]
	Pd(NO ₃) ₂	C ₆ Na ₂ O ₆	-	40	[157]
	PdCl ₂	HCOOH	PVP	4-6	[160]

W literaturze jest niewiele informacji na temat syntezy chemicznej przez redukcję Rh-NP oraz otrzymywania NP z roztworów rzeczywistych. Wybór reduktorów jest bardzo szeroki i zależy od określonej termodynamiki reakcji redoks; w wielu przypadkach aktywność reduktorów jest silnie uwarunkowana pH roztworu. Przykładem silnego, nieorganicznego reduktora jest NaBH₄, którego użycie umożliwia otrzymanie cząstek w postaci metalicznej (M) według zachodzącej reakcji:

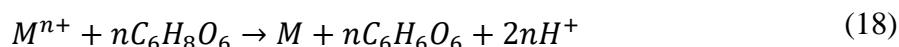


Kolejnym silnym reduktorem, wykorzystywanym do syntezy, jest hydrazyna. Podczas redukcji jonów metali w trakcie reakcji wytwarzany jest gazowy azot:



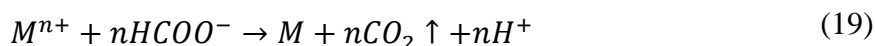
Do kolejnej grupy reduktorów można zaliczyć związki pochodzenia organicznego. Lista organicznych reduktorów obejmuje kilka innych związków z różnymi grupami funkcyjnymi, warunkującymi ich siłę jako donorów elektronów, np.: hydrochinon, drugorzędowe alkohole, monosacharydy, kwas askorbinowy, kwas mrówkowy, cytryniany, glikol etylenowy, aldehydy i etanoloaminy. Przykład reakcji

strącania PGM, przy użyciu słabego organicznego reduktora w postaci kwasu askorbinowego, jest następujący [161]:



W trakcie redukcji kwas askorbinowy przekształca się w kwas dehydroaskorbinowy redukując przy tym jony metali.

Inny reduktor pochodzenia organicznego, kwas mrówkowy, strąca NP zgodnie z reakcją [160, 161]:



W trakcie reakcji, ze względu na środowisko kwasowe i silną reaktywność syntezowanych zarodników metalu, małe cząstki lub zarodników kryształów mogą ponownie przekształcić się w formę jonową [160]. Aby temu zapobiec, reakcję można w pewien sposób kontrolować, poprzez zmianę pH roztworu do odczynu neutralnego lub zasadowego.

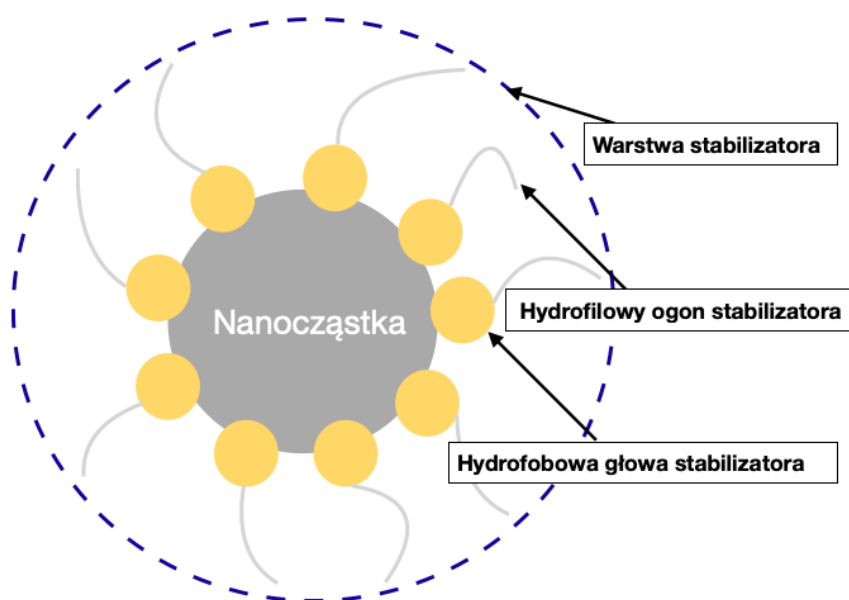
Niektóre z organicznych reduktorów, takich jak glikol etylenowy, cytrynian sodu i poliwinylpirolidon (PVP), w odpowiednim stężeniu i przy zastosowaniu określonych warunków, wykazują właściwości zarówno redukujące, jak i stabilizujące [162, 163].

II.6.2. Roztwory stabilizujące

Istotą klasyfikacji i zastosowania nanocząstek jest ich wielkość, stabilność, morfologia i struktura. Często nanocząstki mają skłonność do tworzenia skupisk aglomeratów, czyli zjawiska powodującego zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej cząstek, poprzez zwiększenie ich wielkości i zmniejszenie pola powierzchni. Aglomeracja nanocząstek wynika z adhezji cząstek do siebie przez słabe siły, np.: van der Waalsa, prowadzące często do tworzenia skupisk o rozmiarze mikronowym. Natomiast powstanie agregatów spowodowane jest tworzeniem się, trudnych do rozerwania, wiązań kowalencyjnych lub metalicznych pomiędzy nanocząstkami [164].

Wielkość i rozkład wielkości nanocząstek można w pewnym stopniu kontrolować za pomocą środków stabilizujących (ang. *capping agent*) lub zamykających, takich jak ligandy (etiole, fosfiny i aminy), surfaktanty (sole amonowe), polimery (polialkohole

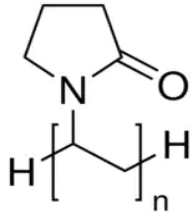
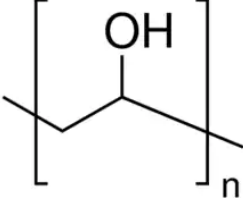
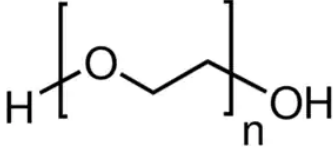
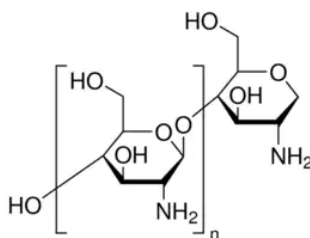
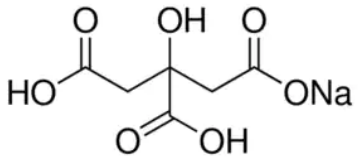
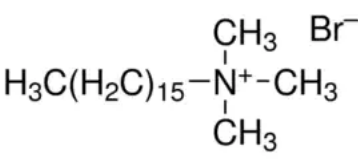
winylowe, poliwinylpirolidon, polisacharydy), dendrymery (poliamidoamina), itp. Stosowanie tych związków może również zmienić miejsce aktywne nanocząstek (morfologię) i środowisko chemiczne (efekty steryczne i elektronowe). Roztwory stabilizujące kontrolują wzrost, aglomerację i właściwości fizyczne i chemiczne. Stabilizator zazwyczaj jest amfifilową cząsteczką, składającą się z polarnej grupy (tzw. głowy) i niepolarnego ogona węglowodorowego. Amfifilowa natura stabilizatorów nadaje im funkcjonalność i zwiększa kompatybilność z rozpuszczalnikiem. Niepolarny ogon oddziałuje z otaczającym ośrodkiem, podczas gdy polarna głowa oddziałuje z atomem metalu [165]. Na rysunku 12 przedstawiono schemat nanocząstki ze stabilizatorem.



Rysunek 12. Schemat poglądowy nanocząstki ze stabilizatorem [165]

W syntezie nanocząstek stosuje się różne rodzaje związków stabilizujących w celu zapobiegania aglomeracji syntezowanych NP. W tabeli 13 przedstawiono roztwory stabilizujące najczęściej stosowane podczas syntez NP.

Tabela 13. Przykłady stabilizatorów używanych podczas syntezy NP [165,166]

Związki stabilizujące nanocząstki		
		
PVP – poliwinylpirolidon	PVA – alkohol poliwinylowy	PEG – glikol polietylenowy
		
Chitozan – poli(D-glukozaamina)	CS – cytrynian sodu	CTAB – bromek heksadecylotrimetyloamoniowy

Poliwinylpirolidon (PVP), ze względu na swoje właściwości, jest często stosowanym czynnikiem stabilizującym. PVP jest nietoksycznym, niejonowym polimerem z grupami funkcyjnymi C=O, C-N i CH₂. W swojej budowie cząsteczka PVP zawiera składnik hydrofilowy (ugrupowanie pirolidonowe) i grupę hydrofobową (grupę alkilową). Ze względu na polarną grupę amidową w pierścieniu i apolarne grupy metylenowe i metinowe grupy w pierścieniu, doskonale rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych i nieorganicznych. Zapobieganie agregacji NP odbywa się poprzez siły odpychające hydrofobowych łańcuchów węglowych, które rozciągają się do rozpuszczalnika, tworząc efekt przeszkody sterycznej. Kształt, wielkość i właściwości optyczne cząstek metalu można kontrolować, zmieniając stosunek PVP/sól metalu i masę cząsteczkowa (M_w) polimeru. Ze wzrostem stosunku molowego PVP do prekursora metalu zwiększa się wydajność strącania NP, ulega zawężeniu rozkładu wielkości cząstek i zwiększa się stabilność nanocząstek. Jednak obecność cząsteczek PVP może zakłócać działanie NP w reakcjach katalitycznych, ponieważ PVP może tworzyć powłokę o grubości 1-2 nm na powierzchni NP, co utrudnia substratom

adsorpcję lub zbliżanie się do powierzchni metalu w trakcie reakcji katalitycznej. Dlatego PVP często musi być usuwany z NP, aby umożliwić określone zastosowanie NP, na przykład jako katalizatorów. Dodatkowo masa cząsteczkowa i stężenie PVP mają wpływ na pokrycie powierzchni NP, co z kolei odpowiada za kształt otrzymanych NP. Charakter interakcji PVP-powierzchnia NP zależy zarówno od użytego metalu, jak i rozpuszczalnika, w którym zachodzi synteza [163, 167, 168].

Glikol polietylenowy (PEG) jest rozpuszczalny zarówno w fazie organicznej, jak i w wodzie. Często stosowany jest w medycynie do przedłużonego i ukierunkowanego dostarczania leków. Powlekanie nanocząstek metali i tlenków odbywa się w syntezie chemicznej na mokro. W różnych badaniach PEG opisywany jest jako środek stabilizujący powstawanie nanocząstek Au, Ag czy Zn, używany w celu zmniejszenia cytotoksyczności, poprawy stabilności i biokompatybilności wytwarzanych NP [165].

Chitozan jest polimerem otrzymywanym w wyniku zasadowej deacetylacji chityny, naturalnie występującej w skorupiakach lub enzymatycznej hydrolizy chityny. W przeciwieństwie do chityny, chitozan rozpuszcza się w kwasach. Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości biologiczne, takie jak biokompatybilność, biodegradowalność, nietoksyczność, działanie antynowotworowe, wzmocnienie odporności i działanie przeciwdrobnoustrojowe, wzbudza duże zainteresowanie w dziedzinie biomedycyny. Chitozan zastosowano jako środek powlekający do stabilizacji dyspersji koloidalnej oraz do kontroli morfologii i właściwości optycznych nanocząstek metali (np. Au, Ag oraz Cu) [165].

II.6.3. Nośniki

Katalizatory metaliczne osadzone na nośniku są ważną grupą katalizatorów szeroko stosowanych w przemyśle w wielu reakcjach chemicznych, m.in. reakcji utleniania CO i alkoholi do aldehydów, uwodornienia alkenów, hydrowodnienia, odwodornienia etylobenzenu do styrenu, redukcji NO_x, syntezy amoniaku, syntezy Fischera-Tropscha, czy reakcji zachodzących podczas reformingu katalitycznego benzyn. Jednak metale używane w tych katalizatorach są często drogie i dlatego stosowane są w bardzo małych ilościach, zazwyczaj poniżej 5% wag. Cząstki metali o mniejszej wielkości mają dużo bardziej rozwiniętą powierzchnię, która zapewnia dostęp

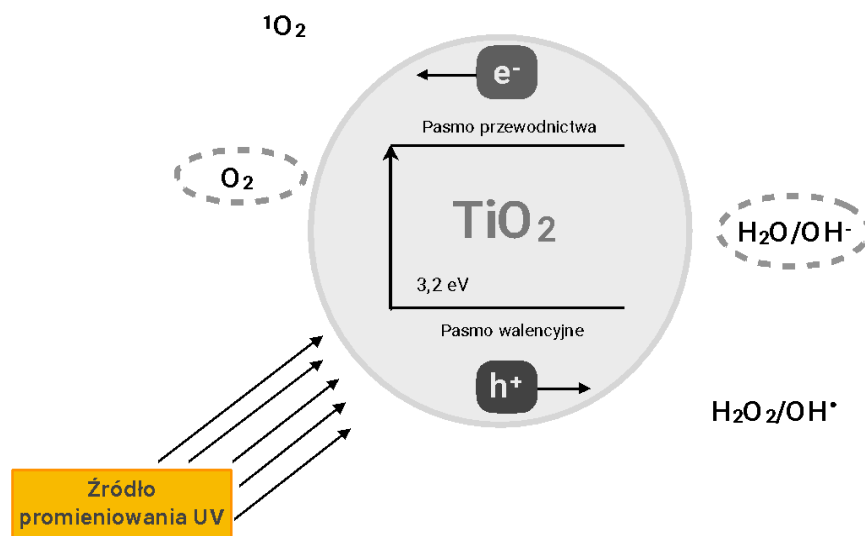
do większej liczby miejsc aktywnych, w porównaniu z większymi cząstkami metali. W związku z tym wielkość cząstek metalu jest istotnym parametrem strukturalnym, który determinuje aktywność katalityczną katalizatorów metalicznych na nośniku [169-171].

Większość nanokatalizatorów jest przygotowywana przez unieruchomienie na nośniku (podobnie jak katalizatory heterogeniczne) lub przez enkapsulację (struktury kanapkowe i nanoreaktory). Nośniki nie tylko stabilizują nanocząstki, ale mogą także współdziałać z powierzchniami nanocząstek, aktywując substraty [116, 172]. Do materiałów najczęściej stosowanych, jako nośniki metali w nanokatalizatorach heterogenicznych, zalicza się:

- **materiały węglowe** – na bazie węgla, np. węgle aktywne i materiały grafitowe; są często stosowane jako nośniki katalizatorów, ze względu na swoje właściwości, takie jak porowatość, która umożliwia utrwalanie i dyspersję osadzanych NP. Najbardziej znaczący postęp nastąpił w opracowywaniu materiałów węglowych o różnych formach fizycznych i kształtach, takich jak: fuleren, nanorurki węglowe i grafen. Ich właściwości fizyczne (duża powierzchnia i dobre przewodnictwo elektryczne, połączone z obojętnością chemiczną), czynią je obiecującymi materiałami nośnymi dla katalizy heterogenicznej,
- **tlenek glinu (Al_2O_3)** – jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów jako nośnik katalizatorów. Istnieją dwa rodzaje tlenku glinu: o małej powierzchni (tlenek glinu alfa, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) oraz o dużej porowatości (tlenek glinu gamma, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), które są wykorzystywane do wytwarzania katalizatorów heterogenicznych. Ze względu na swoje charakterystyczne właściwości chemiczne, termiczne i mechaniczne, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest jednym z najważniejszych nośników stosowanych w katalizatorach metalicznych,
- **krzemionka** – mezoporowate nanocząstki krzemionki zyskały uznanie w ciągu ostatniej dekady ze względu na ich charakterystyczne i wszechstronne właściwości fizyczne i chemiczne. Krzemionka jest jedną z najbardziej złożonych i najczęściej występujących rodzin materiałów, które mogą istnieć zarówno jako związek kilku minerałów, jak i produkt syntetyczny. Przykładem może być topiony kwarc, zmatowiona krzemionka, żel krzemionkowy i różne rodzaje aerożeli. Nanocząstki SiO_2

dzielią się zasadniczo na mezo- i nanoporowate, w których wielkość cząstek można kontrolować poprzez zmianę parametrów podczas syntezy. Nanocząstki krzemionki znajdują szerokie zastosowanie w produkcji detergentów, w przemyśle włókienniczym oraz budownictwie ze względu na ich łatwe przygotowanie na dużą skalę, dobrą biokompatybilność, rozwiniętą powierzchnię właściwą, objętość porów i łatwość kontrolowania wielkości cząstek [173].

- **tlenek tytanu(IV)** – TiO_2 występuje naturalnie w trzech odmianach polimorficznych: anatazu, rutyli i brukitu. W ciągu ostatnich lat widoczne jest zainteresowanie TiO_2 w nanotechnologii ze względu na właściwości fotokatalityczne materiału, wynikające z charakterystycznej struktury elektronów. Wskutek wzbudzenia nanometrycznego TiO_2 , elektron przechodzi z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, pozostawiając dodatnio naładowaną „dziurę elektronową”, tworząc parę „dziura–elektron”. Powstała para (ekscyton) ma silne właściwości utleniająco-redukujące. Dodatnio naładowane „dziury elektronowe” mogą wpływać na reakcje utleniania, natomiast uwalniane elektrony determinują reakcję redukcji i reagują z cząsteczkami wody, jonami hydroksylowymi lub molekularnym tlenem, co może prowadzić do powstawania rodników hydroksylowych ($\text{OH}\cdot$), anionorodników ponadtlenkowych ($\text{O}^{2-\cdot}$), nadtlenku wodoru (H_2O_2) czy tlenu singletowego ($^1\text{O}_2$) [174, 175]. Na rysunku 13 przedstawiono mechanizm powstania reaktywnych form rodników, tlenu i nadtlenku wodoru na powierzchni TiO_2 podczas wzbudzenia promieniowaniem.



Rysunek 13. Mechanizm powstawania aktywnych form na powierzchni nanometrycznego TiO_2 na podstawie [174,175]

Otrzymane aktywne rodniki lub związki powstałe podczas wzbudzenia TiO_2 mogą uczestniczyć jako substraty w reakcjach katalitycznych. Do innych zalet stosowania TiO_2 , jako nośnika, można zaliczyć niski koszt, szeroką dostępność, nietoksyczność oraz chemiczną stabilność [175].

- **magnetyt** – w ciągu ostatnich kilku lat, różne formy tlenków żelaza, takie jak FeO (wustyt), Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematyt), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemit) i Fe_3O_4 (magnetyt) z powodzeniem zastosowano w katalizie. Magnetyt (Fe_3O_4) jest nośnikiem tlenkowym, który łatwo przygotować. Charakteryzuje się bardzo aktywną powierzchnią zdolną do adsorpcji lub immobilizacji metali i ligandów. Po reakcji można oddzielić materiał od roztworu metodą magnetycznej dekantacji, co czyni go zrównoważonym katalizatorem [176].

Główne drogi syntezy nanocząstek metali na nośniku mogą odbywać się poprzez [177]:

- **impregnację**, która polega na kontaktowaniu się ciała stałego z cieczą (prekursorem), zawierającą osadzany składnik. Wyróżnia się impregnację na mokro, w której stosowane ilości roztworu prekursora przekraczają objętość porów nośnika, dzięki czemu powstaje cienka warstwa

zawiesiny. Natomiast gdy stosuje się ograniczone ilości roztworu, potrzebne tylko do wypełnienia objętości porów, taką impregnacją nazywa się impregnacją na sucho. Aby otrzymać katalizatory w postaci metalicznej o zerowej wartościowości, cząstki metalu na nośniku, impregnowany i wysuszony proszek, poddaje się obróbce termicznej w środowisku kalcynującym i/lub redukującym,

- **strącanie przez osadzanie** – metoda ta polega na przekształceniu prekursora soli metalu o wysokiej rozpuszczalności w mniej rozpuszczalną substancję, która wytrąca się tylko na nośniku, a nie w roztworze. Zazwyczaj proces ten osiąga się przez zmianę pH roztworu, dodanie środka wytrącającego, dodanie środka redukującego lub zmianę stężenia środka kompleksującego,
- **redukcyjne osadzanie** – podczas syntezy nanocząstek metali za pomocą tej metody, najpierw rozpuszcza się sole prekursorów metali w środowisku wodnym lub organicznym. Dodatek roztworu czynnika redukującego powoduje redukcję soli metali; następnie cząstki zredukowanego metalu osadza się na nośniku,
- **metodą koloidalną** – metoda obejmuje kilka etapów: przygotowanie prekursorów katalizatorów w rozpuszczalniku z użyciem środka stabilizującego, osadzenie koloidów na nośniku oraz redukcja prekursorów metali za pomocą środków chemicznych.

Aktywność nanokatalizatorów osadzonych na nośniku zależy głównie od ilości osadzonego metalu i jego dyspersji, przy czym najbardziej istotnym czynnikiem jest wąski rozkład wielkości cząstek metalu.

II.6.4. Nanocząstki platynowców stosowane w katalizie

Nanocząstki, ze względu na rozwiniętą powierzchnię aktywną, a w szczególności nanocząstki metali z grupy metali szlachetnych, charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami katalitycznymi, efektywnie obniżając energię aktywacji wielu reakcji chemicznych. Z tego powodu nowe materiały zawierające metale, m.in. z grupy

platynowców, wzbudzają bardzo duże zainteresowanie wśród naukowców. W tabeli 14 przedstawiono przykłady wykorzystania w różnych reakcjach chemicznych nanokatalizatorów zawierających PGM.

Tabela 14. Zestawienie nanokatalizatorów zawierających PGM wykorzystywanych w różnych reakcjach chemicznych

Katalizator	Reakcja chemiczna	Warunki	Wydajność	Lit.
Fe₃O₄@C@Pt Rozmiar Fe ₃ O ₄ @C: 30 nm Pt: 5 nm	Reakcja uwodornienia różnych aromatycznych nitro związków do anilin	Środowisko reakcji: K/S = 10 mg/0,025 mmola t _r = 60 min, p _r = 1 atm H ₂	> 95% dla wszystkich nitrozwiązków	[178]
Pt@TiO₂ Rozmiar: Pt: 2,8 nm	Fotokatalityczna degradacja fenolu i 2-chlorofenolu	Stężenie katalizatora wynosiło 0,5 g/dm ³ przy stężeniu 50 mg/dm ³ fenoli i 2-chlorofenolu. Reakcje prowadzono przy naświetlaniu próbki przez 180 min, pH roztworu wynosiło 3	87,7% fenolu, 100% 2-chlorofenolu	[179]
Pd-NP Rozmiar: Pd 20-25 nm	Reakcji Suzuki bromobenzenu z kwasem fenyloboronowym do bifenyłu	Do 0,5 mmola dodecylosiarczanu sodu, 399 mg fosforanu tripotasu, 1,2 mmola kwasu fenyloboronowego i wody dejonizowanej dodano 1 mmol bromobenzenu i 5, 32 mg Pd-NP t _r = 5 min, T _r = 100°C	100% bifenyłu	[180]
Pt@C i Pt@ACF *ACF-włókna węgla aktywnego Rozmiar: Pt: 2,4 i 2,9 nm	Utlenianie metanolu do aldehydu mrówkowego	Cykliczne voltamogramy katalizatorów Pt/ACF i Pt/C wykonano w roztworach 1 M CH ₃ OH i 0,5 M H ₂ SO ₄ w temperaturze otoczenia przy 20 mV s ⁻¹	Wydajność: b/d 2,4 krotnie większa aktywność katalityczna w utlenianiu Pt@ACF niż Pt@C	[181]
Pd-NP Rozmiar: Pd: 1,3-1,9 nm	Uwodornienie alkoholu allilowego	20 ml roztworu katalizatora (3,0 μmol Pd) przepłukiwano H ₂ przez 10 minut, a następnie dodano alkohol allilowy i uzyskiwano pomiary różnicowego ciśnienia H ₂ co 10 s przez 10 minut	W trakcie badań sprawdzany był wpływ wielkości cząstek na przebieg reakcji uwodornienia Wydajność: b/d	[182]

c.d. tabeli 14

Katalizator	Reakcja chemiczna	Warunki	Wydajność	Lit.
Rh@C Rozmiar: Rh: 4,8 nm	Uwodornienie antracenu Główne produkty uwodorniania: a) produkty powstające w wyniku uwodornienia pierścienia centralnego, b) dwustronnego c) pierścienie d) tylko jeden pierścień boczny	Warunki reakcji: 1 mmol substratu i 1% mol czworościenne Rh@C w metanolu w temperaturze otoczenia pod ciśnieniem 1 atm H ₂	W zależności od morfologii Rh produkty mogą być różne np. dla Rh@C zawierający czterościenne Rh-NP konwersja antracenu wynosi 100%, a głównym produktem jest uwodorniony jeden pierścień boczny (selektywność 99%)	[183]
Rh-NP Rozmiar: Rh: 3,6 nm	Uwodornienie fenyloacetylenu [PhC≡CH] do styrenu PhCH=CH ₂ lub etylobenzenu PhCH ₂ CH ₃	Stosunek substratu [PhC≡CH] (8,52 M h ⁻¹) do katalizatora 1:3800, T _r =60 °C, p _{H2} = 7 bar, t _r = 2 h	45% PhCH=CH ₂ , 7% PhCH ₂ CH ₃	[184]

K/S – stosunek ilości katalizatora do substratu, t_r – czas prowadzenia reakcji, p_r – ciśnienie podczas prowadzenia reakcji

Ze względu na bardzo dobrą aktywność katalityczną PGM-NP używane są w wielu reakcjach chemicznych, jednak w literaturze najczęściej opisywane jest ich główne zastosowanie w reakcjach uwodornienia. Zarówno NP bez nośnika, jak i z nośnikiem wykorzystywane są w tym celu. Metale z grupy platynowców swoją aktywność katalityczną zawdzięczają charakterystycznej strukturze elektronowej metali, czyli niezapełnionej powłoce elektronowej 4d (Rh i Pd) lub powłokach 5d (Pd). Położenie pierwiastka w okresie jest to jedno z najważniejszych kryteriów, określających brak lub aktywność katalityczną danego metalu. W literaturze dostępne są tabele ciepła adsorpcji małych cząsteczek (CO, H₂, O₂, N₂) na metalach przejściowych, które wykazują malejące wartości wraz ze wzrostem elektronów na powłoce d. Istnieją również dane zmian aktywności katalitycznej dla uwodornienia i innych reakcji chemicznych, które wykazują trendy zależne od ilości elektronów powłoki d [185, 186]. Stąd jasno wynika, że aktywność katalityczna metali przejściowych jest bezpośrednio związana z ich niewypełnionymi powłokami d, co tłumaczyłoby znaczną aktywność katalityczną PGM w reakcjach uwodornienia i adsorpcji składników na powierzchni katalizatora.

III. Cel pracy i hipotezy badawcze

Celem niniejszej pracy jest zbadanie możliwości odzysku metali z grupy platynowców (PGM, tj. Pt(IV), Pd(II), Rh(III)) w postaci aktywnych cząstek PGM, zwłaszcza nanocząstek, z rzeczywistych roztworów wodnych, pochodzących z ługowania PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych. To innowacyjne podejście do odzysku PGM ze zużytych katalizatorów poprzez metody hydrometalurgiczne do postaci aktywnych nanocząstek, zaproponowane w niniejszej pracy, wpisuje się założenia gospodarki o obiegu zamkniętym, czyli koncepcję traktowania odpadów jako cennych surowców (WTR, ang. *waste-to-resource*). Do tej pory w badaniach prowadzonych przez inne zespoły zajmujące się tą tematyką, nie zaproponowano rozwiązania polegającego na otrzymywaniu aktywnych nanocząstek bezpośrednio z roztworów z hydrometalurgicznego procesu odzysku PGM z odpadów. Wielu badaczy podejmowało temat odzysku PGM ze zużytych katalizatorów, jednak nie zaproponowano dalszej aplikacji otrzymanych roztworów. Wyniki przeprowadzonych badań, związane z hydrometalurgicznym odzyskiem PGM, mogą w przyszłości posłużyć do opracowania procesu, który stanie się alternatywą dla energochłonnych i wysokoemisyjnych technik pirometalurgicznych, powszechnie stosowanych do pozyskiwania metali (w tym metali z grupy platynowców) z odpadów (zużytych katalizatorów samochodowych, złomu elektronicznego).

Szczegółowe cele niniejszej pracy zakładają:

1. Zbadanie warunków ługowania PGM ze zużytych katalizatorów, opracowanie sposobu oczyszczania i wzbogacania roztworów PGM oraz dobór odpowiednich warunków ługowania.
2. Określenie czynników, które w największym stopniu wpływają na ługowanie PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych.
3. Zbadanie możliwości zastosowania nowych ekstrahentów z grupy pirydyniowej w celu wydzielania PGM z roztworów kwaśnych.
4. Określenie wpływu parametrów strącania cząstek PGM z roztworów modelowych i rzeczywistych na rozmiar, strukturę, morfologię i aktywność katalityczną otrzymanych cząstek/nanocząstek.

Jedna z **hipotez badawczych** zakłada, że kwasy karboksylowe nie są zdolne do ługowania PGM, ale można je wykorzystać we wstępnym etapie obróbki katalizatorów, żeby zmniejszyć obecność z metali nieszlachetnych stanowiących zanieczyszczenia w drugim stopniu ługowania PGM. Druga **hipoteza badawcza** zakłada możliwość wytworzenia katalitycznie aktywnych nanocząstek wybranych platynowców z roztworów rzeczywistych, jako ostatni etap hydrometalurgicznego odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych.

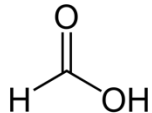
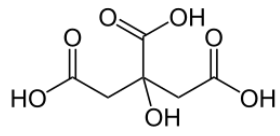
IV. Część doświadczalna

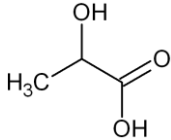
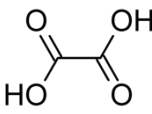
IV.1. Metodyka badań

IV.1.1. Charakterystyka stosowanych odczynników

W tabelach 15 i 16 przedstawiono odczynniki i ekstrahenty organiczne, które zostały wykorzystane w pracy.

Tabela 15. Odczynniki stosowane podczas badań

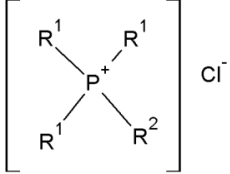
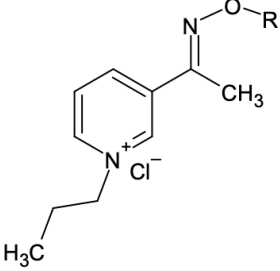
Wzór i nazwa związku	Charakterystyka i producent
PtCl_4 Chlorek platyny(IV)	Czystość: 96% Masa cząsteczkowa: 336,89 g/mol Sigma Aldrich, Polska
PdCl_2 Chlorek palladu(II)	Czystość: 99,9% Masa cząsteczkowa: 177,33 g/mol Sigma Aldrich, Polska
RhCl_3 Chlorek rodu(III)	Czystość: 98% Masa cząsteczkowa: 209,26 g/mol Sigma Aldrich, Polska
HCl Kwas chlorowodorowy	Stężenie: 35-38% Masa cząsteczkowa: 36,46 g/mol Chempur, Polska
HNO_3 Kwas azotowy(V)	Stężenie: 65% Masa cząsteczkowa: 63,01 g/mol Chempur, Polska
H_2O_2 Nadtlenek wodoru	Stężenie: 30% Masa cząsteczkowa: 34,02 g/mol ACS reagent, Avantor, Poland
H_2SO_4 Kwas siarkowy(VI)	Stężenie: 95% Masa cząsteczkowa: 98,08 g/mol Chempur, Polska
 HCOOH (FA) Kwas mrówkowy	Stężenie: 98% Masa cząsteczkowa: 46,03 g/mol Sigma Aldrich, Polska
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (CA) Kwas cytrynowy	Czystość: cz.d.a Masa cząsteczkowa: 192,12 g/mol Sigma Aldrich, Polska

Wzór i nazwa związku	Charakterystyka i producent
 <p>$C_3H_6O_3$ (LA) Kwas mlekowy</p>	<p>Stężenie: 80% Masa cząsteczkowa : 90,08 g/mol ACS reagent, Sigma Aldrich, Polska</p>
 <p>$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (OA) Kwas szczawiowy dwuwodny</p>	<p>Czystość: cz.d.a Masa cząsteczkowa: 90,03 g/mol ACS reagent, Chempur, Poland</p>
<p>NaOH Wodorotlenek sodu</p>	<p>Czystość: cz.d.a Masa cząsteczkowa: 90,03 g/mol POCH, Polska</p>
<p>Na_2CO_3 Węglan sodu</p>	<p>Czystość: cz.d.a Masa cząsteczkowa: 105,98 g/mol Sigma Aldrich, Polska</p>
<p>$NH_3 \cdot H_2O$ Woda amoniakalna</p>	<p>Stężenie: 25% Masa cząsteczkowa: 17,03 g/mol ACS reagent, Avantor, Polska</p>
<p>CH_4N_2S Tiomocznik</p>	<p>Czystość: cz.d.a Masa cząsteczkowa: 76,11 g/mol P.PH Standard, Polska</p>
<p>$(C_6H_9NO)_n$ Poliwinylopirolidon (PVP)</p>	<p>Czystość: cz.d.a $M_w \sim 40000$ lub 55000, Masa cząsteczkowa monomeru: 111,14 g/mol Sigma Aldrich, Hiszpania lub Polska</p>
<p>$NaBH_4$ Borowodorek sodu</p>	<p>Czystość: > 98.0% Masa cząsteczkowa: 37,83 g/mol Sigma Aldrich Polska lub Acros Hiszpania</p>
<p>HCOONa Mrówczan sodu</p>	<p>Czystość: cz.d.a Masa cząsteczkowa: 68,01 g/mol Sigma Aldrich, Polska</p>
<p>$C_6H_8O_6$ Kwas askorbinowy</p>	<p>Czystość: cz.d.a Masa cząsteczkowa: 176,12 g/mol Chempur, Piekary Śląskie, Polska</p>

c.d. tabeli 15

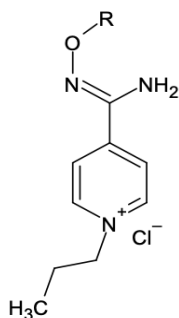
Wzór i nazwa związku	Charakterystyka i producent
TiO ₂ Tlenek tytanu(IV)	Komercyjny TiO ₂ (Aeroxide® P25) Masa cząsteczkowa: 79,87 g/mol Evonik, Niemcy
C ₆ H ₅ NO ₃ (4-NF) 4-nitrofenol	Czystość: cz.d.a Masa cząsteczkowa: 139,11 g/mol Sigma Aldrich, Polska
C ₆ H ₇ NO (4-AF) 4-aminofenol	Czystość: cz.d.a Masa cząsteczkowa: 109,13 g/mol Sigma Aldrich, Polska
C ₁₃ H ₁₈ O ₂ (IB) Ibuprofen	Czystość: 99,6% Masa cząsteczkowa: 206,29 g/mol Supelco, Polska
NaOH Wodorotlenek sodu	Nawązki, 0,1 N Chempur, Polska

Tabela 16. Ekstrahenty stosowane podczas badań (R – podstawnik)

Ekstrahenty fosfoniowe	
Wzór i nazwa związku	Charakterystyka i producent
 <p>Chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy (Cyphos IL 101)</p>	<p>Czystość: 93-95% Masa cząsteczkowa: 519,31 g/mol Cytec Industries Inc., Kanada</p>
Ekstrahenty pirydyniowe	
 <p>R=decylowy Chlorek 3-[1-(decyloksymino)etano]-1-propylo-pirydyniowy (D3EI-PrCl)</p>	<p>Czystość: 99,9% Masa cząsteczkowa: 354,45 g/mol</p>

c.d. tabeli 16

Ekstrahenty pirydyniowe



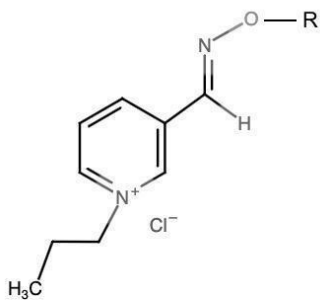
R=etyloheksylo
Chlorek 4-[1-amina(2-etyloheksyloksyimina)]-
1-propylo-pirydyniowy (**Eh4IA-PrCl**)

Czystość: 99,9%
Masa cząsteczkowa: 327,25 g/mol



R= etyloheksylowy
Chlorek 3-[1-(2-
etyloheksyloksyimino)metano]-1-
propylopirydyniowy
(**Eh3MI-PrCl**)

Czystość: 99,9%
Masa cząsteczkowa: 312,45 g/mol

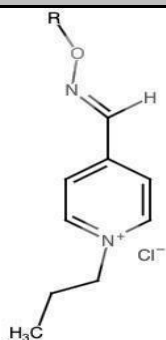


R= decylowy
Chlorek 3-[1-(decyloksyimino)metano]-1-
propylopirydyniowy
(**D3MI-PrCl**)

Czystość: 99,9%
Masa cząsteczkowa: 340,45 g/mol

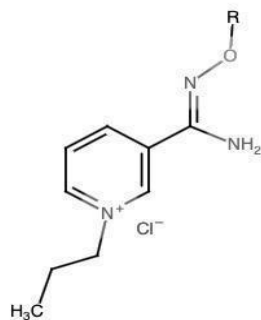
c.d. tabeli 16

Ekstrahenty pirydyniowe



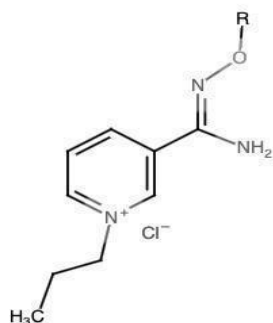
R=decylowy
Chlorek 4-[1-(decyloksyimino)metylo]-1-propylopyrydyniowy
(D4MI-PrCl)

Czystość: 99,8%
Masa cząsteczkowa: 340,45 g/mol



R=decylowy
Chlorek 3-[1-amino(decyloksyimina)]-1-propylopyrydyniowy
(D3IA-PrCl)

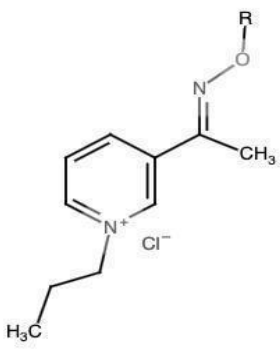
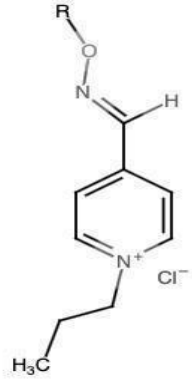
Czystość: 99,8%
Masa cząsteczkowa: 356,45 g/mol



R= etyloheksylowy
Chlorek 3-[1-amino(2-etyloheksyloksyiminy)]-1-propylopyrydyniowy
(Eh3IA-PrCl)

Czystość: 99,8%
Masa cząsteczkowa: 327,25 g/mol

c.d. tabeli 16

Ekstrahenty pirydyniowe	
 <p>R= etyloheksylowy Chlorek 4-[1-(2-etyloheksyloksyimino)etylo]- 1-propylopyrydyniowy (Eh3EI-PrCl)</p>	<p>Czystość: 99,8% Masa cząsteczkowa: 326,45 g/mol</p>
 <p>R= etyloheksylowy Chlorek 4-[1-(2-etyloheksyloksyimino)metylo]-1- propylopyrydyniowy (Eh4MI-PrCl)</p>	<p>Czystość: 99,8% Masa cząsteczkowa: 312,45 g/mol</p>
Rozpuszczalnik ekstrahentów	
<p>C₇H₈ Toluen</p>	<p>Czystość: cz.d.a Masa cząsteczkowa: 92,14 g/mol Chempur, Polska</p>

Jako ekstrahenty PGM użyto: handlową, czwartorzędową sól fosfoniową (chlorek triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy), wyprodukowaną przez firmę Cytec Industries, natomiast sole pirydyniowe zsyntezowano w zespole dr hab. inż. Karoliny Wieszczyckiej, prof. PP, w Zakładzie Chemii Organicznej, Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Stosowanym rozpuszczalnikiem dla wszystkich ekstrahentów był toluen. Sole D3EI-PrCl, Eh4IA-PrCl, Eh3MI-PrCl i D3MI-PrCl otrzymano w dwuetapowej reakcji, w której w pierwszym etapie otrzymano odpowiednie pochodne *N*-alkoksylove przez traktowanie pirydyno-4-kaboksyimidoamidem,

oksymem (pirydyn-3-ylo)etano-1-onu i oksymem pirydino-3-karboaldehydu z NaOH z wytworzeniem odpowiednich soli oksymowych i amidoksymowych. Następnie reakcję alkilowania prowadzono w temperaturze 80°C, stosując jako rozpuszczalnik bromek 2-etyloheksylu lub decylu i izopropanol. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 6 godzin. Surowy produkt następnie chromatografowano na żelu krzemionkowym z toluenem jako eluentem. Reakcję czwartorzędowania chlorkiem propylu prowadzono w kolbie okrągłodennej w suchym acetonie i ogrzewano do 40°C. Następnie mieszaninę przesączono i zatężono na wyparce obrotowej. Surowy produkt rekrytalizowano z acetonu. Czystości wszystkich związków wynosiły 99,9% i określono je metodą spektroskopii NMR (¹H i ¹³C). Wszystkie badane związki zsyntetyzowano z wydajnością 96-99%.

Do przygotowania krzywych kalibracyjnych PGM zastosowano roztwory wzorcowe: Pt(IV) (999 mg/dm³ ± 4 mg/dm³), Pd(II) (1003 mg/dm³ ± 4 mg/dm³) i Rh(III) (999 mg/dm³ ± 9 mg/dm³) w 5% HCl firmy Sigma-Aldrich. Do przygotowania krzywych kalibracyjnych metali nieszlachetnych użyto standardy: Al(III) (1000 mg/dm³ ± 4 mg/dm³ w 5% HCl), jonów Fe (1001 mg/dm³ ± 4 mg/dm³ w 2% HNO₃), Mg(II) (1005 mg/dm³ ± 5 mg/dm³ w 2% HNO₃) z firmy Sigma-Aldrich. Krzywe Zn(II) (1000 mg/dm³ ± 2 mg/dm³ w 5% HNO₃), Cu(II) (1000 mg/dm³ ± 4 mg/dm³ w 0,5M HNO₃), Ni(II) (1000 mg/dm³ ± 4 mg/dm³ Ni w 0,5 M HNO₃), Co(II) (1001 mg/dm³ ± 2 mg/dm³ w 5% HNO₃) wykonane zostały stosując standardy firmy Merck, natomiast Pb(II) (1000 mg/dm³ ± 0,5% w 5% HNO₃) z firmy Metrohm.

IV.1.2. Stosowana aparatura badawcza

W badaniach stosowano następującą aparaturę i przyrządy:

- absorpcyjny spektrometr atomowy AAS, ContrAA 300, Analytik Jena, Niemcy,
- spektrofotometr UV-Vis, Specord 40, Analytik Jena, Niemcy,
- spektrometr Agilent 4210 MP AES, działający w oparciu o plazmę mikrofalową (ang. *microwave plasma atomic emission spectroscopy*), Agilent, Santa Clara, Stany Zjednoczone,
- skaningowy mikroskop elektronowy z systemem EDS, SEM FEI Quanta 250 FEG, Stany Zjednoczone,

- mikroskop cyfrowy serii VHX-7000, Keyence International, Mechelen, Belgia,
- transmisyjny mikroskop elektronowy Hitachi HT7700, Hitachi, Japonia oraz JEOL 1011, JEOL USA Inc, Stany Zjednoczone,
- mikroskop sił atomowych AFM, NX10, Park Systems, Mannheim, Niemcy,
- wielostanowiskowy system do pomiaru powierzchni właściwej i porowatości, Micromeritics ASAP 2420, Stany Zjednoczone,
- mieszadło magnetyczne RCT basic IKAMAG® safety control, Niemcy,
- waga analityczna AB-104S, Mettler Toledo, Szwajcaria,
- Titrator 702 SM Titrino, Metrohm, Szwajcaria,
- wytrząsarki płytowe: GFL 3006 i GFL 3018, Donserv, Polska,
- suszarka MEMMERT z obiegiem powietrza, Niemcy,
- wirówka IKA G-L, Niemcy,
- wirówka Eppendorf, Centrifuge 5804, Niemcy,
- sito o oczkach 63 μm , Retsch GmbH, Niemcy,
- czasza grzejna i impulsowy regulator mocy urządzeń grzewczych 1000 W, Firma Inżyniersko-Handlowa Conbest Sp z o.o., Polska,
- mieszadło EUROSTAR digital IKA® – WERKE, Niemcy.

IV.1.3. Przygotowanie roztworów

Wyjściowe jednoskładnikowe roztwory modelowe użyte do ekstrakcji lub syntezy cząstek PGM, przygotowano poprzez naważenie do kolby miarowej odpowiedniej ilości odczynnika: PtCl_4 , PdCl_2 lub RhCl_3 . Roztwory dwu- lub trzyskładnikowe zostały przygotowane poprzez naważenie jednocześnie kilku soli PGM oraz/lub soli metali nieszlachetnych: FeCl_3 i ZnCl_2 . Następnie do soli w kolbach dodano roztwór HCl o odpowiednim stężeniu (0,1-3 M).

Jednoskładnikowe roztwory modelowe użyte do syntezy nanocząstek na nośniku (PGM@TiO_2) o składzie zbliżonym do składu rzeczywistych roztworów ługujących, sporządzono rozpuszczając wymagane ilości PtCl_4 w 3 M HNO_3 oraz PdCl_2 w 0,5 M HCl (z 0,1 M tiomocznikiem lub bez) lub RhCl_3 w dwukrotnie rozcieńczonej mieszaninie

kwasów HCl/H₂SO₄/H₂O₂. Zawartość jonów metali w roztworach wodnych została określona za pomocą AAS.

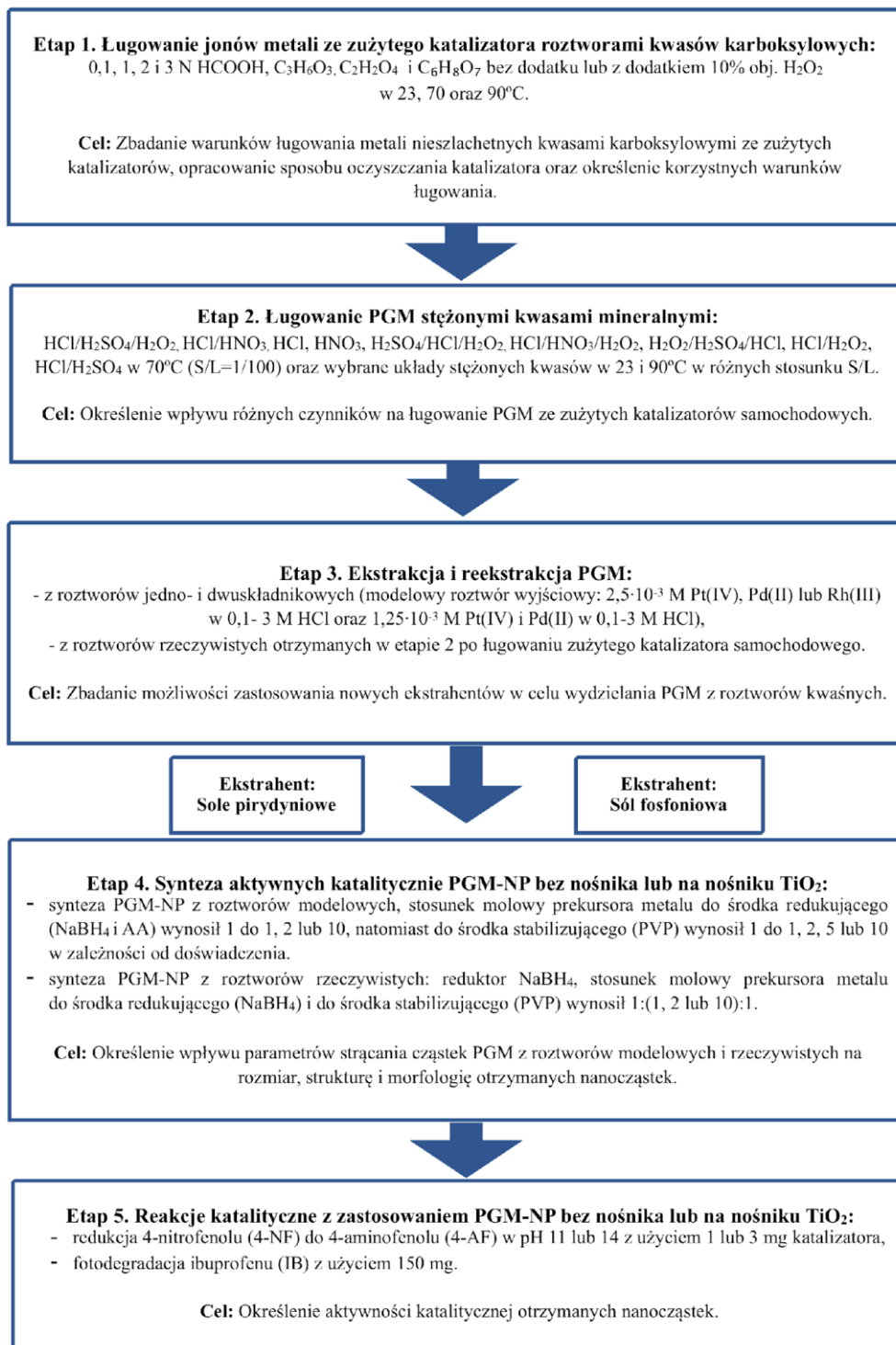
Ekstrahenty Cyphos IL 101 oraz czwartorzędowe sole pirydyniowe o stężeniach w zakresie 0,005-0,01 M przygotowano rozpuszczając odpowiednie ilości ekstrahentów w określonej ilości toluenu.

Roztwory rzeczywiste pochodziły z ługowania jonów metali ze zużytego katalizatora samochodowego wodą królewską lub mieszaniną kwasów i utleniacza HCl/H₂SO₄/H₂O₂. Stężenie jonów H⁺ w roztworach rzeczywistych oznaczono za pomocą miareczkowania potencjometrycznego, używając titratora 702 SM (Metrohm).

pH roztworów wodnych, użytych do reakcji katalitycznych redukcji 4-nitrofenolu i degradacji ibuprofenu, regulowano za pomocą 10 lub 30% roztworu NaOH lub Na₂CO₃.

IV.1.4. Schemat prowadzonych badań

Na rysunku 14 przedstawiono schemat blokowy przeprowadzonych badań.



Rysunek 14. Schemat blokowy prowadzonych badań

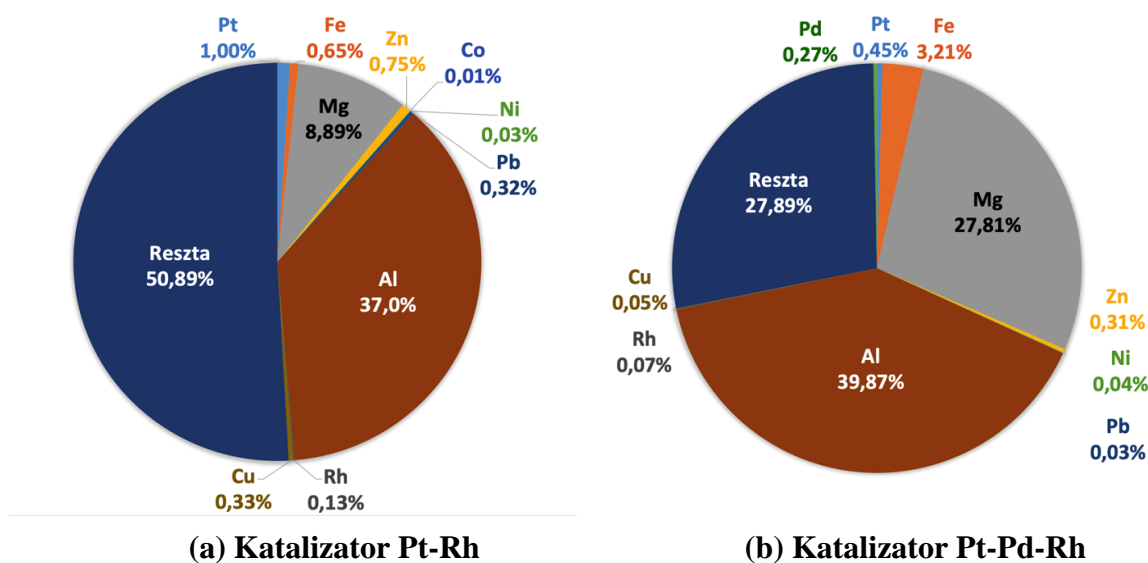
IV.1.5. Określenie składu katalizatora samochodowego

W trakcie przeprowadzonych badań użyto 2 rodzaje zużytych katalizatorów. Próbki roztworzono za pomocą mineralizacji metodą mikrofalową. Masową zawartość metali w katalizatorze obliczoną na podstawie roztworów po mineralizacji zestawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Zawartości metali w przeliczeniu na 1 g katalizatora po mineralizacji katalizatorów użytych do badań

Pierwiastek	Zawartość metali, mg	
	Katalizator Pt-Rh	Katalizator Pt-Pd-Rh
Pt(IV)	10	4,5
Pd(II)	0	2,8
Rh(III)	1,3	0,7
Al(III)	370,9	406,2
Jony Fe	6,5	32,7
Mg(II)	89,0	283,4
Zn(II)	7,5	3,2
Cu(II)	3,3	0,5
Pb(II)	3,2	0,3
Co(II)	0,05	0,01
Ni(II)	0,3	0,4

Użyty w badaniach katalizator Pt-Rh nie zawierał palladu, podczas gdy katalizator Pt-Pd-Rh zawierał trzy platynowce w różnych ilościach. Zawartość procentową metali przeliczoną na próbkę katalizatora samochodowego przed mineralizacją przedstawiono na rysunku 15.



Rysunek 15. Skład procentowy katalizatorów (a) Pt-Rh i (b) Pt-Pd-Rh oszacowany na podstawie analizy zawartości jonów metali w roztworach po mineralizacji katalizatorów użytych do badań

Oprócz zawartości PGM, katalizatory różniły się także ilością metali nieszlachetnych. Łączna zawartość PGM w katalizatorach Pt-Rh i Pt-Pd-Rh przekroczyła 0,75%. Dodatkowo w katalizatorze Pt-Rh wykryto niewielkie ilości Pb(II). Od 2005 roku w Polsce zakazano dodawania do paliw ołowiu w postaci tetraetyloołowiu. Związek ten podnosił liczbę oktanową benzyny, czyli zmniejszał skłonności paliwa do spalania stukowego w silnikach spalinowych, jednak stanowił silną truciznę wobec środowiska. Aktualnie dopuszczone jest stosowanie tzw. benzyny bezołowiowej, która zawiera nie więcej niż 5 mg/dm³ ołowiu. Jednak obecność ołowiu można wytłumaczyć dodatkami, które stosowane są do poprawy właściwości smarnych paliwa w silniku [187]. Obecność jonów Mg(II) i Al(III) w roztworze po mineralizacji pochodzi od nośnika ceramicznego wykonanego z kordierytu (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂). Zawartość procentowa składników nośnika według danych literaturowych wynosi 3–35% MgO, 32–35% Al₂O₃, 45–51% SiO₂ i 2–12% Fe₂O₃. Badany materiał nie był w pełni zmineralizowany, a pozostałość (oznaczona na rysunku 15 jako „reszta”) prawdopodobnie odpowiadała nierozpuszczalnej krzemionce i tlenkowi glinu (α -Al₂O₃) [66]. Obecność Fe można wytłumaczyć tym, że jest używany w katalizatorze do utleniania SO₂ do SO₃, natomiast niewielkie ilości Ni i część Fe mogły pochodzić z metalowej obudowy ze względu na fakt, że metal ten wykorzystywany jest jako dodatek, w celu zapobiegania korozji.

Inne metale takie jak Co, występujące w katalizatorze, mogą być stosowane jako domieszki w celu utleniania spalin [188].

IV.1.6. Ługowanie jonów metali ze zużytych katalizatorów samochodowych kwasami karboksylowymi (I stopień ługowania)

W pierwszym stopniu ługowania do reaktora wprowadzano 1 g zmielonego katalizatora (wielkość cząstek poniżej 63 μm), a następnie dodawano 50 cm^3 czynnika ługującego w postaci roztworu kwasu organicznego. Stosunek materiału stałego do cieczy (*solid/liquid*) wynosił $S/L = 50 \text{ g/cm}^3$. Na rysunku 16 przedstawiono katalizator przed zmieleniem i po zmieleniu.



(a)



(b)

Rysunek 16. Katalizator samochodowy użyty do badań (a) przed zmieleniem i (b) po zmieleniu

Próbki katalizatorów zostały dostarczone przez polską firmę zajmującą się recyklingiem katalizatorów. Ze względu na brak informacji na temat składu jednego z katalizatorów, skład próbki ustalono na podstawie mineralizacji w mineralizatorze MPS Titan, a następnie analizy stężenia jonów metali w roztworze przy użyciu AAS. W badaniach, jako roztwory ługujące w pierwszym etapie ługowania, zastosowano stężenia normalne, ze względu na obliczenia względem grup karboksylowych obecnych w kwasach:

- 1) 0,1, 1, 2 i 3 N kwas mrówkowy (**FA**),
- 2) 0,1, 1, 2 i 3 N kwas mlekowy (**LA**),
- 3) 0,1, 1, 2 i 3 N kwas cytrynowy (**CA**),
- 4) 0,1, 1, 2 i 3 N kwas szczawiowy (**OA**).

Część eksperymentów prowadzono z dodatkiem 10% obj. H₂O₂, w celu zwiększenia wydajności ługowania (tzw. modyfikacja utleniająca). Temperatura ługowania, w zależności od przeprowadzonej reakcji, wynosiła 23, 70 lub 90±2°C, natomiast częstość obrotów mieszadła magnetycznego z funkcją grzania była stała i wynosiła 500 rpm. Ługowanie prowadzono przez 180 min, zaś po 10, 15, 30, 45, 60, 120 i 180 min od rozpoczęcia ługowania pobierano próbkę o objętości 1 cm³. Wydajność ługowania (Ł) metali obliczono według następującego równania:

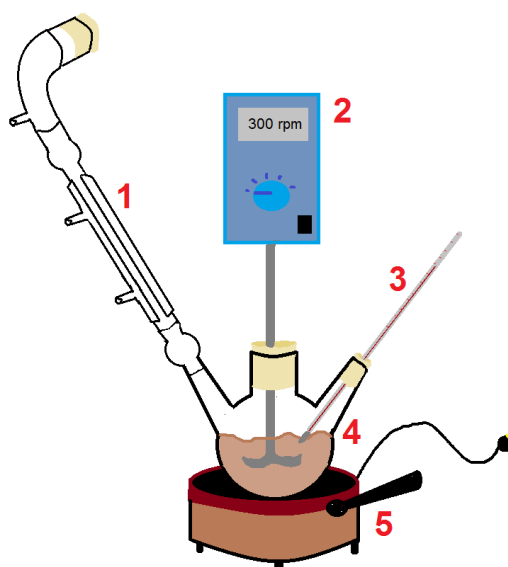
$$\text{Ł}\% = \left(\frac{m_t}{m_0} \right) \cdot 100\% \quad (20)$$

gdzie m₀ to masa metalu przed ługowaniem w materiale wyjściowym, a m_t to masa jonów metalu w roztworze po ługowaniu.

Po ługowaniu fazy rozdzielono, następnie wysuszony katalizator ługowano w drugim etapie kwasami mineralnymi w celu wyługowania PGM.

IV.1.7. Ługowanie jonów metali ze zużytych katalizatorów samochodowych kwasami mineralnymi (II stopień ługowania)

Do reaktora wprowadzono 0,5 g katalizatora pozostałego po pierwszym etapie ługowania i dodano 50 cm³ czynnika ługującego. Stosunek materiału stałego do cieczy wynosił 100 g/cm³. Ługowanie prowadzono przez 180 min w temperaturach 23, 70 i 90±2°C, a po 30 i 180 min od rozpoczęcia ługowania, pobierano próbki o objętości 3 cm³. Na rysunku 17 przedstawiono stanowisko wykorzystane do ługowania kwasami mineralnymi.



Rysunek 17. Stanowisko do ługowania kwasami mineralnymi: 1 – chłodnica, 2 – mieszadło z łopatką, 3 – termometr, 4 – reaktor (kolba trój szyjna) i 5 – czasza grzewcza

Wysuszony katalizator, pozostały po pierwszym etapie ługowania, umieszczono w reaktorze (4) o pojemności 100 cm³, do którego wprowadzono mieszadło z dwiema łopatkami (2). Reaktor połączony z chłodnicą (1) i termometrem (3) umieszczono w czaszy grzewczej (5) w celu regulacji temperatury prowadzenia reakcji. Do chłodnicy (1) przez króciec przyłączono płuczkę służącą do absorpcji powstających par. Ługowanie prowadzono pod dygestorium. Jako roztwory ługujące użyto:

- 1) stężony HCl (35-38%),
- 2) stężony HNO₃ (65%),
- 3) wodę królewską (mieszanka stężonych kwasów HCl i HNO₃ w stosunku objętościowym 3:1),
- 4) HCl/H₂SO₄/H₂O₂, mieszaninę stężonego kwasu HCl (35-38%) i H₂SO₄ (95%) oraz 30% roztworu H₂O₂ (stosunek objętościowy: 45:2,5:2,5 cm³ lub 40:5:5 cm³),
- 5) H₂SO₄/HCl/H₂O₂ (stosunek objętościowy: 45:2,5:2,5 cm³),
- 6) HCl/HNO₃/H₂O₂ (stosunek objętościowy: 45:2,5:2,5 cm³),
- 7) H₂O₂/H₂SO₄/HCl (stosunek objętościowy: 45:2,5:2,5 cm³),
- 8) HCl/H₂O₂ (stosunek objętościowy: 35:15 cm³),
- 9) HCl/H₂SO₄ (stosunek objętościowy: 35:15 cm³).

Roztwory przygotowano bezpośrednio przed przeprowadzoną reakcją. Wydajność ługowania obliczono według równania (20).

IV.1.8. Ekstrakcja i reekstrakcja

Ekstrakcję ciecz-ciecz z roztworów modelowych prowadzono w rozdzielaczach o objętości 50 cm³, przy stosunku objętościowym fazy wodnej do fazy organicznej (W/O) równym 1 lub 2. Roztwory w rozdzielaczach wytrząsano mechanicznie za pomocą wytrząsarki w temperaturze otoczenia przez 20 min. Do ekstrakcji użyto 5·10⁻³ M roztworów ekstrahentów (tabela 16) w toluenie. Wodny roztwór modelowy zawierał 2,5·10⁻³ M Pt(IV) lub Pd(II) lub równomolową (1,25·10⁻³ M jonów każdego metalu) mieszaninę Pt(IV) i Pd(II) w 0,1, 1 lub 3 M HCl. Stężenia odczynników oraz czas kontaktu obu faz dobrano na podstawie wcześniejszych badań przeprowadzonych w zespole Promotora.

Ekstrakcję z roztworów rzeczywistych prowadzono w różnych stosunkach fazy wodnej do fazy organicznej 0,5, 1, 2, 3 i 6 do 1. Czas reakcji i temperatura były takie same, jak w przypadku ekstrakcji z roztworów modelowych. Do obliczeń stosunku podziału, współczynnika separacji i wydajności ekstrakcji wykorzystano równania 13, 14 i 15, przedstawione w części literaturowej.

Reekstrakcję jonów metali z naładowanych faz organicznych prowadzono przez 20 min różnymi roztworami reekstrahującymi, tj. roztworem 0,1 M tiomocznika w 0,5 M HCl, 3 M HNO₃, 3 M HCl lub 0,1 M roztworem wody amoniakalnej. Jako fazę reekstrahującą, po ekstrakcji PGM z roztworu rzeczywistego, użyto HNO₃ lub HCl w stężeniach od 0,1 do 5 M. Wydajność reekstrakcji (S) obliczono ze wzoru:

$$S = \left(\frac{[M]_R^* \cdot V_R}{[M]_{org}^* \cdot V_{org}} \right) \cdot 100\% \quad (21)$$

gdzie [M]_R to stężenie jonów metali w fazie wodnej po reekstrakcji, V_R to objętość wodnej fazy reekstrahującej.

IV.1.9. Strącanie nanocząstek bez nośnika

Przed strącaniem PGM do roztworu prekursora o odpowiednim stężeniu dodano środek stabilizujący PVP i mieszano przez 10 min. Następnie do mieszaniny dodawano kroplami roztwór reduktora przy prędkości mieszania 500 rpm. Następnie pH roztworu doprowadzono do obojętnego/zasadowego (pH 7–8) za pomocą 1 M Na₂CO₃ lub 30% NaOH. Stosunek molowy prekursora jonów metalu do reduktora wynosił 1 do 1, 2 lub

10, natomiast do środka stabilizującego wynosił 1 do 1, 2, 5 lub 10, w zależności od doświadczenia. Wydajność strącania (P) obliczono według wzoru:

$$P = \left(\frac{m_0 - m_p}{m_0} \right) \cdot 100\% \quad (22)$$

gdzie: m_0 to początkowa masa jonów metali w roztworze przed strącaniem, a m_p to zawartość jonów metali w roztworze po strącaniu. Zmianę zawartości jonów metali w roztworze przed redukcją i po niej obliczano na podstawie wyników oznaczenia stężeń jonów metali techniką AAS. Próbki przed oznaczeniem odwirowano w wirówce (15 min, 15700 rpm).

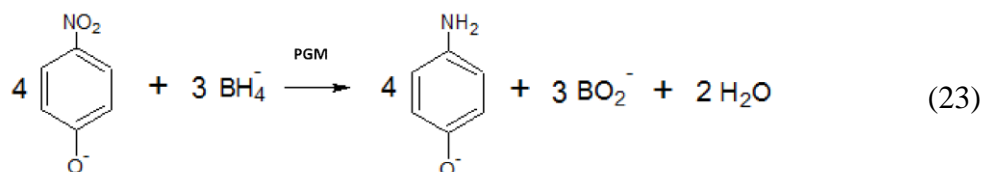
IV.1.10. Strącanie nanocząstek PGM na nośniku

Procedura syntezy nanocząstek osadzonych na TiO_2 różniła się od strącania PGM-NP bez nośnika. Nanocząstki osadzone na nośniku TiO_2 zawierały 0,1, 0,5 i 1% PGM w stosunku do ilości nośnika. TiO_2 wybrano jako nośnik, ze względu na jego dużą powierzchnię właściwą i silne oddziaływanie z nanocząstkami metali, co miało poprawić stabilność katalityczną i aktywność nośnikowych NP (oznaczane dalej jako $@\text{TiO}_2$). Ponadto TiO_2 cechuje się dobrą odpornością mechaniczną i stabilnością w środowisku kwaśnym i utleniającym.

Podczas wytwarzania 0,1, 0,5 i 1% $\text{PGM}@\text{TiO}_2$, pH roztworu regulowano za pomocą 30% roztworu NaOH do wartości 7–8. Dla celów porównawczych otrzymano również materiał 1% $\text{PGM}@\text{TiO}_2$ bez regulacji pH ($\text{pH} < 0,5$). 2,5 cm^3 roztworu PVP dodano do 15 cm^3 prekursora PGM i mieszano przez 10 min. Następnie, mieszając przez dalszych 10 min, wkroplono 2,5 cm^3 roztworu NaBH_4 . Stosunek molowy prekursora Pt lub Pd, środka redukującego i środka stabilizującego wynosił odpowiednio 1:2:1, natomiast stosunek molowy prekursora Rh:reduktor:PVP wynosił odpowiednio 1:8:1. Następnie do roztworu zawierającego strącone NP dodano 0,5 g nośnika TiO_2 i mieszano przez 2 godziny. Uzyskany materiał odwirowano (5 min w 9000 rpm), przemyto dwukrotnie etanolem i dwukrotnie wodą dejonizowaną. Następnie materiały suszono w suszarce w temperaturze 50°C przez 2 dni. Jako roztwory wyjściowe użyto rozpuszczone sole PGM w roztworach odpowiadających medium po reekstrakcji: 3 M HNO_3 dla Pt, 0,1 M tiomocznik w 0,5 M HCl lub sam 0,5 M HCl dla Pd oraz dwukrotnie rozcieńczoną mieszaninę $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ dla Rh.

IV.1.11. Reakcja katalityczna redukcji 4-nitrofenolu

W celu zbadania właściwości katalitycznych otrzymanych materiałów przeprowadzono redukcję 4-nitrofenolu (4-NF) (pK_a 7,15) do 4-aminofenolu (4-AF) (pK_a 5,48 i 10,46 odpowiednio do aminowej i hydroksylowej grupy funkcyjnej) przy użyciu $NaBH_4$ jako donora wodoru w środowisku wodnym. Aby utrzymać 4-NF w formie anionowej w roztworze, pH początkowego roztworu reakcyjnego zwiększono do 11, 11,5 lub 14 poprzez dodanie 10% $NaOH$. W typowej reakcji do mieszaniny reakcyjnej, zawierającej $3,5\text{ cm}^3$ 0,05 mM roztworu 4-NF oraz odpowiednią ilość katalizatora (PGM-NP lub $PGM@TiO_2$), dodano kroplami $1,5\text{ cm}^3$ 15 mM $NaBH_4$. Zastosowanie roztworu wyjściowego 4-NF i $NaBH_4$ o takich stężeniach pozwoliło na uzyskanie absorbancji dla 4-NF poniżej 1 i odpowiedni nadmiar donorów wodoru. Postęp reakcji monitorowano za pomocą spektroskopii UV-Vis przy stałej długości fali ($\lambda_{max}=400\text{ nm}$ charakterystyczne dla 4-NF) w próbkach pobranych po 5, 15 i 30 min od zainicjowania reakcji. Reakcję można zapisać następująco [189]:



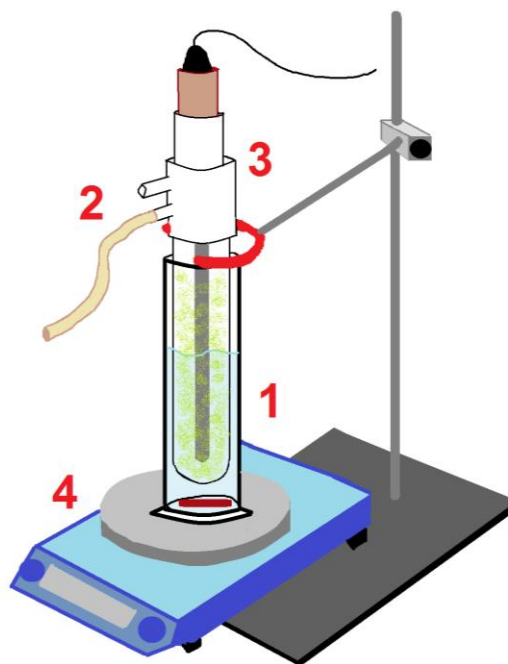
W celu zbadania możliwości ponownego użycia wytworzonych nanocząstek jako katalizatorów, NP o największej aktywności katalitycznej były odzyskiwane i ponownie wykorzystywane w reakcji redukcji 4-NF przez kilka cykli. Po każdym cyklu katalizator po zakończeniu reakcji odzyskiwano przez wirowanie (10 min w 5000 rpm) i przemywano dwukrotnie wodą MiliQ przed użyciem w kolejnym cyklu. Stopień konwersji 4-nitrofenolu (α_{4NF}) obliczono zgodnie z równaniem:

$$\alpha_{4NF} = \left(\frac{C_{0,4NF} - C_{p,4NF}}{C_{0,4NF}} \right) \cdot 100\% \quad (24)$$

gdzie $C_{0,4NF}$ to stężenie 4-NF przed reakcją, a $C_{p,4NF}$ to stężenie 4-NF po reakcji.

IV.1.12. Reakcja katalityczna degradacji ibuprofenu

Wybrane, zsyntezowane materiały, zawierające nanocząstki na nośniku, wykorzystano w reakcji degradacji ibuprofenu (IB). Na rysunku 18 przedstawiono układ reakcyjny.



Rysunek 18. Układ do degradacji ibuprofenu: 1 – reaktor, 2 – układ chłodzenia lampy, 3 – lampa UV-Vis i 4 – mieszadło magnetyczne

W celu przeprowadzenia reakcji w reaktorze (1) umieszczono 150 mg PGM@TiO₂ i 150 cm³ roztworu IB o stężeniu 10 mg/dm³. Następnie w środku reaktora umieszczono lampę UV-Vis (3) z układem chłodzenia (4), emitującą światło o długości fali 238-579 nm. Częstość obrotów mieszadła była stała i wynosiła 300 rpm. Reakcję prowadzono przez 180 min. W trakcie reakcji pobierano 1,5 cm³ próbki po 5, 10, 15, 30, 45, 60 i 120 min od zainicjowania reakcji. Następnie próbki odwirowywano przez 3 min w 15700 rpm i sprawdzano widma na spektrometrze UV-Vis w zakresie od 200 do 800 nm. Skład roztworów po reakcji i stężenie IB w tych roztworach określano za pomocą chromatografu ciekłego połączonego z techniką LC-MS/MS. Część badań była prowadzona bez stosowania lampy UV-Vis, a reakcję prowadzono 7 dni.

IV.2. Metody analityczne

IV.2.1. Absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS)

Absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS) stosowana jest do oznaczania stężenia pierwiastków, najczęściej metali, w roztworach wodnych. W tabeli 18 przedstawiono wartości długości fal oraz zakresy stężeń oznaczanych jonów metali.

Tabela 18. Wartości długości fal oraz zakresy stężeń jonów metali

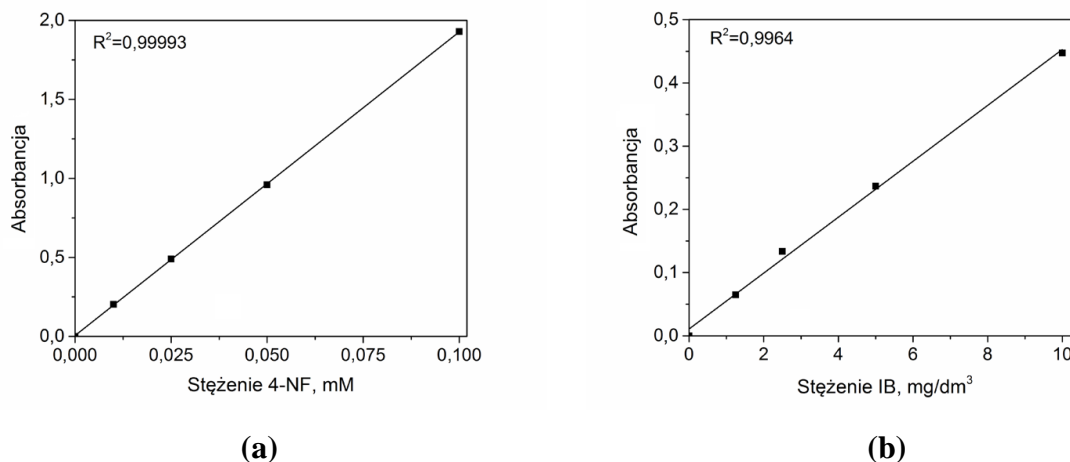
Metal	Długość fali, nm	Zakres stężeń, ppm	Granica oznaczalności, ppm
Platyna	265,9	5-50	1,8
Pallad	247,5	4-15	0
Rod	343,5	2,5-20	0
Żelazo	248,3	2-9	0
Cynk	213,9	0,4-1,5	0,07
Magnez	285,2	0,1-0,4	0,02
Miedź	324,7	1-5	0,07
Nikiel	232,0	1,8-8	0
Ołów	217	2,5-20	0,5

Granica oznaczalności została wyznaczona przez oznaczenie próby ślepej powiększonej o sześć odchyłeń standardowych średniej [190]. Ze względu na zbyt niską temperaturę płomienia acetylen-powietrze, jony Al(III) były analizowane metodą MP AES, czyli atomową spektrometrią emisyjną ze wzbudzeniem w mikrofalowej plazmie azotowej.

Analizowane próbki rozcieńczono za pomocą roztworu 0,2 M HNO₃ lub 0,1 M HCl, w zależności od rodzaju oznaczanych jonów metali, do zakresu stężeń odpowiadającego krzywej wzorcowej. Stężenie jonów metali w próbce było mierzone trzykrotnie, a ostateczny wynik to średnia arytmetyczna.

IV.2.2. Spektroskopia UV-Vis

Widma UV-Vis wykorzystano podczas reakcji katalitycznych w celu monitorowania przebiegu reakcji oraz określenia stężenia substratów. W trakcie reakcji wykonywano widma UV-Vis roztworów w zakresie długości fal 200-800 nm. Przed przeprowadzoną reakcją wykonano krzywe wzorcowe 4-nitrofenolu i ibuprofenu (rysunek 19).



Rysunek 19. Krzywe wzorcowe: a) 4-nitrofenolu ($\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$), b) ibuprofenu ($\lambda_{\max} = 222 \text{ nm}$)

IV.2.3. Inne techniki badawcze

Mineralizacja

W celu sprawdzenia składu katalizatora przed wykonanymi badaniami, próbki poddano mineralizacji, wykorzystując mikrofalową aparaturę Titan MPS (PerkinElmer, USA). Do około 100 (katalizator Pt-Rh) lub 300 mg (katalizator Pt-Pd-Rh) próbki sproszkowanego katalizatora dodano 10 cm³ świeżo przygotowanego roztworu wody królewskiej, następnie mieszaninę umieszczono w reaktorze, w którym maksymalna temperatura wynosiła 180°C. Uzyskany roztwór po mineralizacji ilościowo przeniesiono do kolby 25 cm³, rozcieńczono do odpowiednich zakresów i zanalizowano na zawartość jonów metali techniką AAS. Nierozpuszczony osad zważono.

Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem w mikrofalowej plazmie (MP AES)

Jony Al(III) oznaczano we współpracy z prof. dr. hab. inż. Ryszardem Cierpiszewskim z Katedry Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu za pomocą emisyjnej spektrometrii atomowej MP AES. Analizowane próbki rozcieńczono 0,2 M HNO₃. Glin oznaczano przy długości fali 396 nm w zakresie stężeń krzywej wzorcowej 1-100 mg/dm³.

Miareczkowanie potencjometryczne

Zawartość jonów H^+ w roztworach wodnych po ługowaniu, przed i po ekstrakcji oznaczano metodą miareczkowania potencjometrycznego za pomocą titratora 702 SM Titrino firmy Metrohm. W celu określenia stężenia jonów H^+ w roztworze z próbki wyjściowej pobierano 0,1-2 cm^3 próbki i następnie dodawano 5-10 cm^3 wody dejonizowanej. W kolejnym etapie próbkę miareczkowano wobec elektrody szklanej stosując 0,1 M NaOH, aż do osiągnięcia punktu równoważnikowego. Analizę przeprowadzono trzykrotnie, a wynik z badania jest podany po uśrednieniu trzech wartości.

Analizator powierzchni właściwej

Pomiary porozymetrii gazowej wykonano za pomocą aparatu ASAP 2420 (Micromeritics) w laboratorium Centrum Zaawansowanych Technologii na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Próbki wybranych materiałów PGM@TiO₂ i samego TiO₂ były odgazowywane przez 24 h pod próżnią w temperaturze 120°C. Zebrane zostały pełne izotermy adsorpcji/desorpcji azotu na materiale w temperaturze ciekłego azotu (77 K). Powierzchnia właściwa została obliczona z wykorzystaniem modelu adsorpcji wielowarstwowej BET.

Transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM)

W celu sprawdzenia wielkości i morfologii cząstek wykonano obrazy TEM wybranych materiałów. Preparatyka polegała na przygotowaniu cienkich krążków siatki miedzianej pokrytej węglem o średnicy 3 mm oraz nałożeniu na nie kropli roztworu, zawierającego nanocząstki w etanolu. Próbkę pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze otoczenia. Część próbek zanalizowano za pomocą aparatu JEOL 1011, przy napięciu przyspieszającym 100 kV (TEM) podczas stażu w centrum EURECAT w Tarragonie (Hiszpania). Analizę pozostałych próbek zrealizowano w Instytucie Ochrony Roślin w Poznaniu, gdzie użyto mikroskop Hitachi HT7700 pracujący w trybie wysokiego kontrastu i wysokiej rozdzielczości.

Skaningowa mikroskopia elektronowa z systemem EDS (SEM-EDS)

Pomiary SEM-EDS wykonano w celu sprawdzenia struktury oraz składu otrzymanego materiału. Próbki zostały przyklejone do aluminiowego nośnika próbek przy użyciu taśmy węglowej. Podczas pomiaru ciśnienie w komorze mikroskopu wynosiło 70 Pa, natomiast napięcie przyspieszające wynosiło 10 kV. Rejestrowano obrazy elektronów wtórnych (SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Pomiar EDS wykonano za pomocą tego samego mikroskopu, używając detektora Octane SDD i oprogramowania firmy EDAX. Sygnał rentgenowski był generowany przy napięciu przyspieszającym elektrony 30 kV. Pomiary były wykonywane za pomocą FEI Quanta 250FEG w trybie niskiej próżni przez dra inż. Marka Nowickiego z Instytutu Fizyki, Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej.

Mikroskop sił atomowych (AFM)

Mikroskop sił atomowych został wykorzystany w badaniach w celu sprawdzenia struktury i wielkości nanocząstek. Próbki przygotowywano przez nakropienie zawiesiny na mały fragment świeżej miki, przyklejony wcześniej do stalowego krążka za pomocą taśmy dwustronnej. Próbkę następnie suszono przez dobę, następnie umieszczano pod mikroskopem. Wszystkie obrazy wykonano w trybie bezkontaktowym, z zastosowaniem mikrobilki to All-In-One D firmy Budgetsensors o nominalnej stałej sprężystości 40 N/m. Temperatura w trakcie pomiaru wynosiła około 22°C. Rozdzielczość skanu wynosiła 512x512 px, a prędkość wykonywania skanu była pomiędzy 0,3-0,5 Hz. Dla każdej próbki wykonano 4 obrazy o rozmiarach 15x15, 5x5, 2x2 i 0,5x0,5 μm . Obróbkę obrazów wykonano w programie Gwyddion. Pomiary zostały wykonane przez mgra inż. Filipa Jaworskiego w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Chromatografia cieczowa

Stężenie IB i skład masowy roztworów, po przeprowadzonej reakcji degradacji ibuprofenu, oznaczono przy użyciu chromatografu cieczowego sprzężonego z techniką LC-MS/MS. Korzystano z chromatografu cieczowego Ultimate 3000 RSCL firmy Dionex, do rozdzielenia chromatograficznego użyto kolumny Hypersil Gold C18 RP (100 mm×2,1 mm×1,9 μm) firmy Thermo Scientific. Fazę ruchomą stanowił 5 mM

roztwór octanu amonu (A) i metanolu (B). Anality z kolumny wymywano stosując elucję gradientową: 0 min 50% (B), 1 min 67% (B), 2 min 67% (B), 3 min 100% (B), 5 min 100% (B). Natężenie przepływu fazy ruchomej przez kolumnę wynosiło 0,2 cm³/min. Rozdzielanie przeprowadzono w temperaturze 35°C, objętość wprowadzanej próby wynosiła 5 µl. Jako detektor zastosowano tandemowy spektrometr mas API 4000 QTRAP (Biosystems, MDS Sciex, USA). Analizę ilościową przeprowadzono stosując tryb pracy spektrometru masowego MRM (monitorowania wybranych reakcji). Jonizację prowadzono poprzez elektrorozpraszanie (ESI, ang. *electrospray ionization*) w trybie jonów ujemnych. Warunki pracy spektrometru masowego: temperatura źródła jonów 400°C, ciśnienie gazu osłonowego 20 psi, ciśnienie gazu wspomagającego rozpylanie 50 psi, ciśnienie gazu suszącego 50 psi, napięcie przyłożone do kapilary -4500 V oraz potencjał fragmentacji -50 V. Monitorowane jony badanych związków w trybie pracy MRM oraz energię zderzeń (CE) przedstawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Tryb pracy MRM i energia zderzeń (CE) użyta w analizie ilościowej

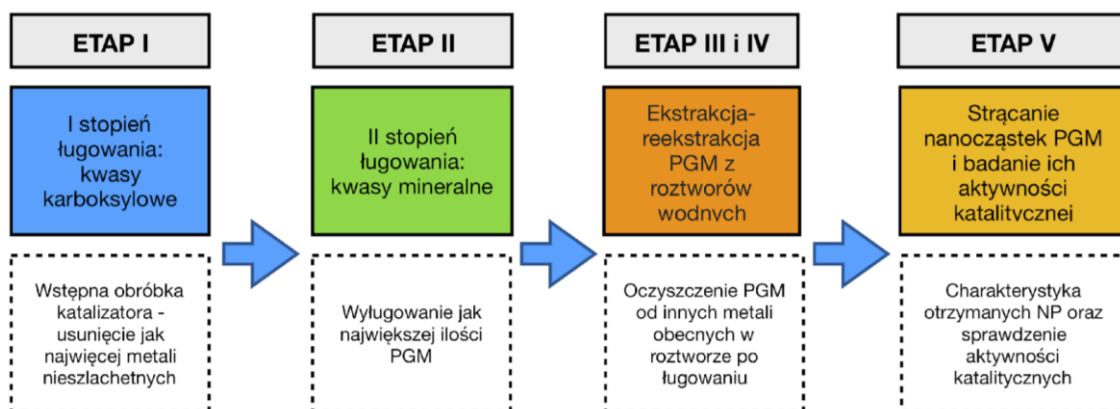
Związek	Jon pseudo-molekularny [M-H] ⁻ <i>m/z</i>	MRM 1 (przejście jon pseudo-molekularny <i>m/z</i> → jon fragmentacyjny <i>m/z</i>)	Energia kolizji [V]	MRM 2 * (przejście jon pseudo-molekularny <i>m/z</i> → jon fragmentacyjny <i>m/z</i>)	Energia kolizji [V]
Ibuprofen	205	205→161	-12	205→159	-8

- MRM2* posłużyła do potwierdzenia jonizacji.

Analizy były wykonywane przez dr hab. inż. Joannę Zembruską z Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

V. Wyniki badań

Na rysunku 20 przedstawiono uproszczony schemat blokowy zaproponowanego procesu hydrometalurgicznego odzysku PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych i ich ponownego wykorzystania jako aktywnych katalitycznie nanocząstek. W dalszej części pracy wyniki badań zostaną omówione w kolejności zgodnej z zaproponowanym schematem.



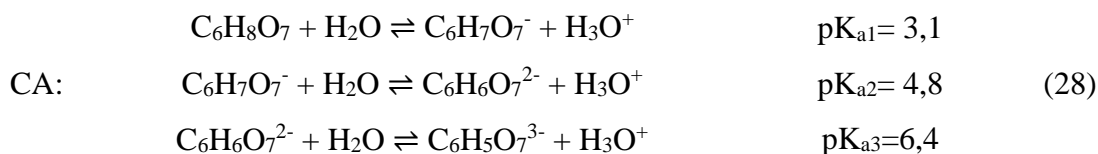
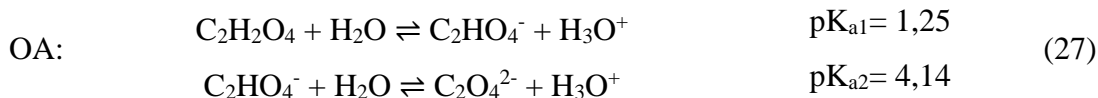
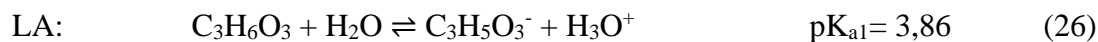
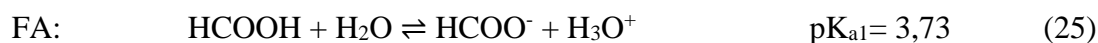
Rysunek 20. Uproszczony schemat blokowy przeprowadzonych badań

V.1. I stopień ługowania

V.1.1. Wpływ rodzaju kwasu karboksylowego

I stopień ługowania jonów metali ze zużytych katalizatorów samochodowych roztworami kwasów karboksylowych przeprowadzono w celu wylugowania metali nieszlachetnych, tj. głównie Mg i Al, a także Zn, Fe, Pb i Ni. Ługowanie przeprowadzono przy użyciu czterech kwasów karboksylowych: kwasu mrówkowego (**FA**), kwasu mlekowego (**LA**), kwasu szczawiowego (**OA**) i kwasu cytrynowego (**CA**).

Ze względu na to, że kwasy roztwarzają metale, dostarczając protony i ligandy, stała dysocjacji kwasu organicznego jest istotnym czynnikiem, wpływającym zarówno na stężenie H^+ w roztworze ługującym, jak i na wydajność roztwarzania metalu. Reakcje dysocjacji stosowanych kwasów są następujące [191-193]:



Generalnie, podczas roztwarzania metalu następuje redukcja kationów wodorowych i uwolnienie gazowego wodoru, podczas gdy metal utlenia się i uwalnia do roztworu łągującego.



Ligandy w obrębie kwasów karboksylowych tworzą podczas reakcji trwałe kompleksy metali. Kwaśne łągowanie można przedstawić za pomocą równania:



gdzie M oznacza metal, a R oznacza podstawnik organiczny. Kwas mrówkowy i mlekowy mają jedną grupę karboksylową, podczas gdy kwas szczawiowy – dwie, a cytrynowy – trzy grupy, dlatego w pracy zastosowano stężenia normalne uwzględniające liczbę grup funkcyjnych (w zakresie 0,1-1 N), dzięki czemu łatwiej jest porównać działanie tych kwasów. Wyniki łągowania wszystkich badanych metali za pomocą kwasów karboksylowych przedstawiono w tabeli 20.

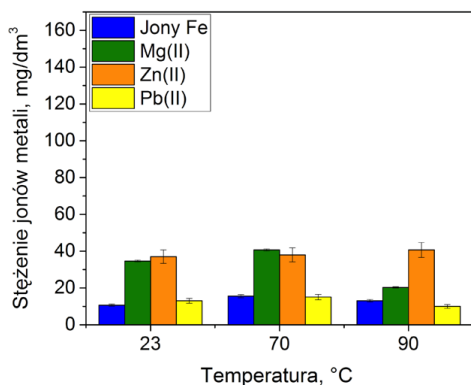
Tabela 20. Stężenie jonów metali po łągowaniu metali z katalizatora Pt-Rh 1 N kwasami karboksylowymi oraz wodą dejonizowaną (S/L = 1/50 g/cm³, wielkość cząstek katalizatora < 63 µm, 500 rpm, 3 h, 23°C)

Roztwór ługujący	Stężenie jonów metali, mg/dm ³						
	Al(III)	jony Fe	Mg(II)	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)	Ni(II)
H₂O	1,0	0	3,5	10,2	0	0	0,3
FA	154,3	10,7	34,6	37,0	1,2	13,0	1,0
LA	71,0	3,9	12,1	34,3	1,0	10,7	1,5
OA	178,3	17,8	35,5	45,4	0,9	17,8	3,0
CA	113,8	10,5	38,2	40,1	1,5	9,4	0,8

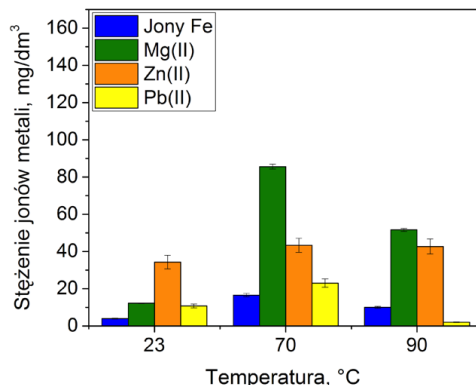
Wodę dejonizowaną, jako roztwór ługujący, użyto jako odnośnik do porównania z wynikami łągowania za pomocą kwasów. Kwasy karboksylowe w temperaturze otoczenia wyłogowały najwięcej Al(III), Mg(II) oraz Zn(II). Zastosowane techniki oznaczania jonów metali nie pozwoliły na wykrycie jonów PGM oraz Co(II) w próbkach po I stopniu łągowania. Spośród zastosowanych kwasów najbardziej skutecznym roztworem ługującym okazał się kwas szczawiowy. Wydajność łągowania jest związana ze stałą dysocjacji kwasu pK_a, im mocniejszy kwas (niższe pK_a), tym skuteczniejsze roztwarzanie metali. Stąd w przypadku kwasu szczawiowego o niskiej wartości pK_{a1}, stężenie wyłogowanych jonów metali jest większe niż w przypadku pozostałych kwasów (pK_a powyżej 3).

V.1.2. Wpływ temperatury

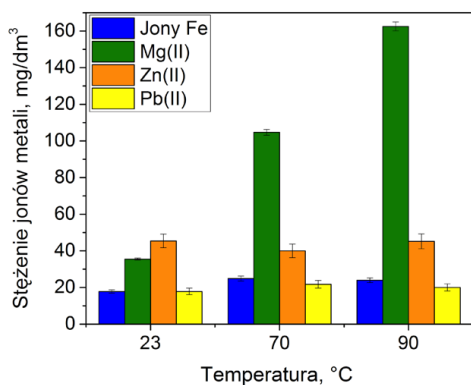
Kolejnym istotnym parametrem, który znacząco może wpływać na skuteczność łągowania, jest temperatura prowadzenia reakcji. W związku z tym przeprowadzono łągowania 1 N kwasami karboksylowymi w trzech różnych temperaturach: 23, 70 oraz 90°C (rysunki 21 i 22).



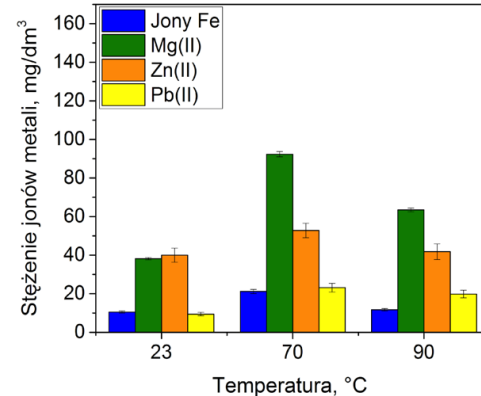
(a) FA



(b) LA

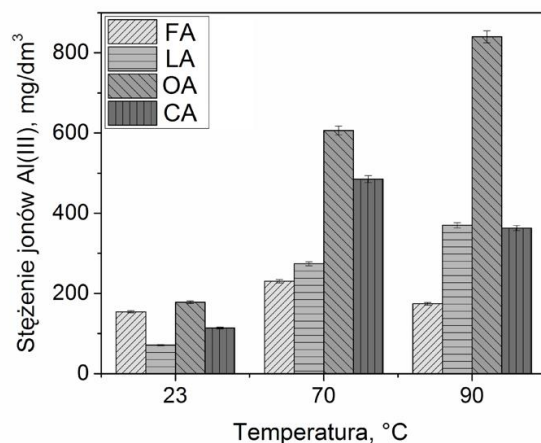


(c) OA



(d) CA

Rysunek 21. Stężenie jonów metali po ługowaniu z katalizatora Pt-Rh 1 N kwasem: (a) FA, (b) LA, (c) OA oraz (d) CA w 23, 70 oraz 90°C ($S/L = 1/50 \text{ g/cm}^3$, wielkość cząstek katalizatora $< 63 \mu\text{m}$, 500 obr/min, 3 h)



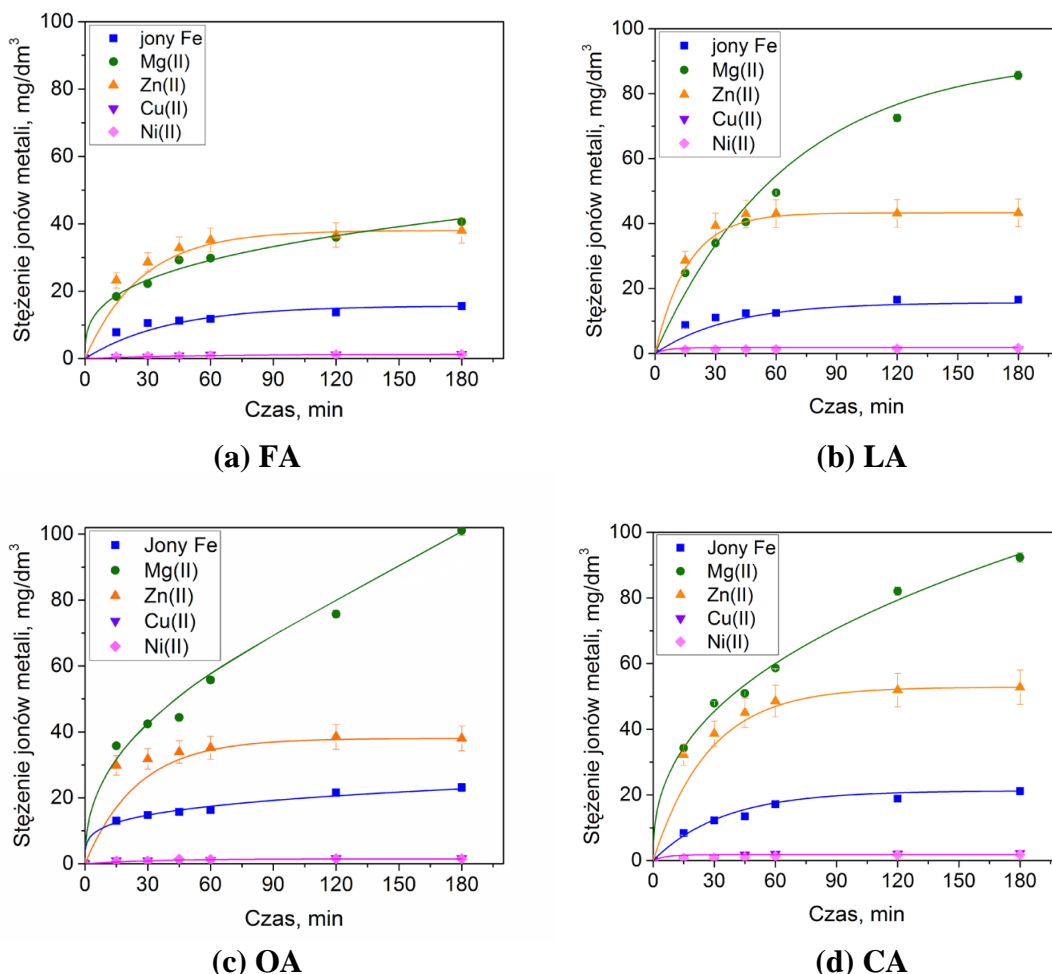
Rysunek 22. Stężenie Al(III) po ługowaniu z katalizatora Pt-Rh 1 N kwasami ($S/L = 1/50 \text{ g/cm}^3$, wielkość cząstek katalizatora $< 63 \mu\text{m}$, 500 obr/min, 3 h)

W większości przypadków zauważono pozytywny wpływ temperatury na wzrost ilości roztwarzanych metali. Najbardziej znaczące różnice w wynikach wyługowania metali widać porównując wyniki uzyskane w temperaturach 23 i 70°C. Dalszy wzrost temperatury do 90°C spowodował znaczną poprawę wyługowania Al(III) i Mg(II). Największe różnice we wzroście stężenia jonów metali po ługowaniu odnotowano w wyniku użycia OA, np. stężenie Al(III) wzrosło z 178 do 606 i 839 mg/dm³, natomiast stężenie Mg(II) z 35, do 105 i 162 mg/dm³ odpowiednio w 23, 70 i 90°C. W konsekwencji wzrostu temperatury ługowania wzrosło także stężenie jonów Fe i Pb z 18 mg/dm³ w 23°C do 25 i 22 mg/dm³ w 70°C. Jednak dalszy wzrost temperatury do 90°C nie wpłynął już znacząco na poprawę wyługowania Zn(II), Pb(II) i jonów Fe; uzyskane stężenia jonów metali w roztworze po ługowaniu były zbliżone lub mniejsze do stężeń po ługowaniu w 70°C. Ilość wyługowanych Cu(II) i Ni(II) była niewielka, i w żadnym z eksperymentów nie przekroczyła stężenia 2 mg/dm³, co wynika z obecności niewielkiej ilości tych metali w katalizatorze Pt-Rh (tabela 17).

Podczas badań wykazano, że zastosowane kwasy karboksylowe wraz ze wzrostem temperatury roztwarzają Al(III) i Mg(II) z katalizatora, co skutkowało wysoką zawartością jonów tych metali w roztworze po ługowaniu. Ze względu na to, że nośnik w katalizatorze w postaci kordierytu lub/i indialitu zawiera Al₂O₃ i MgO, zawartość Al(III) w ługowanym materiale jest najwyższa spośród wszystkich metali. Największe stężenie Al(III) i Mg(II) uzyskano w roztworach po ługowaniu jonów metali z zastosowaniem OA w 90°C. W próbkach po ługowaniu nie wykryto jonów PGM, zgodnie z założoną hipotezą badawczą.

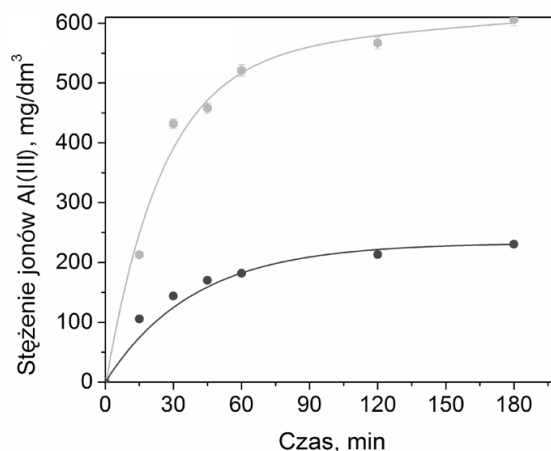
V.1.3. Wpływ czasu prowadzenia ługowania

Innym istotnym parametrem, wpływającym na ilość wyługowanych metali, jest czas kontaktu obu faz. Na rysunku 23 przedstawiono zmianę stężenia jonów Fe, Mg(II), Zn(II), Cu(II) i Ni(II) w czasie prowadzenia ługowania za pomocą kwasów organicznych.



Rysunek 23. Zmiana stężenia jonów metali w roztworze w czasie ługowania 1 N kwasem: (a) FA, (b) LA, (c) OA i (d) CA (katalizator Pt-Rh, S/L = 1/50 g/cm³, 70°C, 500 obr/min)

W przypadku ługowania kwasami LA, OA i CA, widoczny jest wpływ czasu kontaktu faz na wzrost stężenia wyługowanych jonów Mg(II). Stężenie Mg(II) wzrosło prawie trzykrotnie z około 35 do 100 mg/dm³ w czasie ługowania za pomocą OA i z 25 do 85 mg/dm³ za pomocą LA oraz dwukrotnie z 19 do 41 mg/dm³ przy użyciu CA, odpowiednio po 15 i 180 minutach ługowania. Stężenie jonów innych metali wzrastało przez pierwsze dwie godziny prowadzenia ługowania, a po przekroczeniu tego czasu stężenia pozostawały na stałym poziomie. Do sprawdzenia zmiany stężenia Al(III) w czasie, zastosowano kwas szczawiowy OA oraz kwas mrówkowy FA (rysunek 24).



Rysunek 24. Zmiana stężenia Al(III) podczas ługowania 1 N kwasem (●) FA i (◐) OA (katalizator Pt-Rh, S/L = 1/50 g/cm³, 70°C, 500 obr/min)

Stężenie Al(III) w czasie ługowania kwasami wzrosło prawie czterokrotnie, z około 150 do 600 mg/dm³ po ługowaniu z zastosowaniem OA i dwukrotnie ze 100 do 230 mg/dm³ z użyciem FA, odpowiednio po 15 i 180 min kontaktu. Ze względu na cel tego etapu procesu, czyli usuwanie z katalizatora metali nieszlachetnych, w szczególności Al(III) i Mg(II), najbardziej korzystne jest prowadzenie ługowania przez 180 min. Zgodnie z jedną z hipotez badawczych usunięcie jak największej ilości jonów metali nieszlachetnych z katalizatora, może pozytywnie wpływać na poprawę efektywności ługowania PGM w kolejnym etapie badań (drugi stopień ługowania).

OA jest znany jako silny chelator jonów metali; kwas ten może tworzyć kompleksy nie tylko z Al(III), ale także z jonami innych metali, takimi jak Mg(II) i Fe(III) [194]. Przykładem kompleksującego działania OA może być skuteczność wymywania metali z pałygorskitu, która malała w zależności od rodzaju metalu w następującym szeregu: Mg(II) > Fe(III) > Al(III), a udział procentowy tych metali w materiale wyjściowym zmniejszał się w czasie (120 h), np. dla Al₂O₃ z 9,6 do 1,8%.

Porównując otrzymane wyniki ze stałymi kompleksów OA z jonami metali (logK kompleksu OA z jonami Mg(II), Al(III) lub Fe wynoszą odpowiednio 4,38, 6,53, 9,4 [195, 196], można stwierdzić, że ilość wyługowanych jonów metali powinna maleć w szeregu odpowiadającym malejącym wartościom logK, czyli jony Fe > Al(III) > Mg(II). Jednak w badaniach przedstawionych w niniejszej pracy zawartość wyługowanych metali malała w następującej kolejności: Al(III) > Mg(II) > jony Fe. Może to być spowodowane znacznie większą zawartością glinu i magnezu w materiale

wyjściowym, w którym jony Fe stanowiły tylko 0,65%, podczas gdy Al(III) i Mg(II) 37 i 8,9%.

V.1.4. Wpływ stężenia czynnika ługującego

Kolejnym znaczącym parametrem podczas ługowania jest wpływ stężenia czynnika ługującego. W tym celu zbadano wpływ zmiany stężenia kwasów karboksylowych w zakresie 0,1-3 N na stężenie wyługowanych jonów metali (tabele 21-25). Ze względu na to, że w temperaturze 70°C zawartość jonów Fe, Zn(II) i Pb(II) w roztworze po ługowaniu była najwyższa, dla tej temperatury wykonano badania wpływu stężenia kwasów karboksylowych w pełnym zakresie. Wyniki ługowania metali w 70°C wskazały, że zbytne zwiększanie stężenia czynników ługujących, nie ma sensu, gdyż wzrost stężenia jonów metali nie jest znaczny. Dlatego ługowanie w 90°C wykonano tylko za pomocą 1 N roztworów badanych kwasów karboksylowych.

Tabela 21. Wpływ rodzaju i stężenia kwasu karboksylowego na stężenie wyługowanych jonów Al(III) (katalizator Pt-Rh, S/L = 1/50 g/cm³, 3 h, 500 obr/min)

Stężenie czynnika ługującego, N	Temperatura, °C	Stężenie jonów Al(III), mg/dm ³			
		FA	LA	OA	CA
0,1	23	89,2	51,8	265,2	55,7
1		154,2	71,0	178,3	113,7
0,1	70	86,5	86,5	444,3	268,0
1		230,5	274,0	606,4	485,2
2		244,5	277,5	465,0	279,0
3		233,7	285,7	543,0	323,0
1	90	174,2	370,0	839,1	363,0

Wpływ stężenia kwasu karboksylowego przedstawiono dla trzech temperatur. Porównanie danych przedstawionych w tabeli 21 wskazuje, że najbardziej skutecznie ługują roztwory kwasów OA i CA o stężeniu 1 N. W przypadku tych czynników ługujących, wzrost stężenia kwasu OA i CA powyżej 1 N nie spowodował większego wyługowania Al(III). W przypadku kwasów zawierających jedną grupę karboksylową, czyli FA i LA, zwiększenie stężenia do 2 lub 3 N spowodowało wzrost stężenia wyługowanego Al(III) w porównaniu do użycia 1 N kwasów.

Kwas szczawiowy (OA) okazał się najbardziej skutecznym czynnikiem łągającym Al(III). Zarówno pH, jak i temperatura, mają wpływ na powstawanie kompleksów jonów metali z kwasami karboksylowymi. OA może przybierać różne formy w zależności od pH, $H_2C_2O_4$ jest dominującą postacią poniżej pH 1,23, a $C_2O_4^{2-}$ jest dominującą formą w pH powyżej 4,19, w związku z czym kwas może tworzyć różne kompleksy z Al(III) w zależności od pH i temperatury. Obecność jonów szczawianowych ($HC_2O_4^-$ i $C_2O_4^{2-}$) jest niezbędna do kompleksowania jonów metali, dlatego zastosowanie bardziej stężonego kwasu, czyli obniżenie pH, może skutkować zbyt niskim stężeniem dostępnych jonów szczawianowych i problemem z utworzeniem kompleksów Al-OA, a tym samym mniej wydajnym łągowaniem Al(III) [197]. Jednak zarówno wzrost stężenia, do pewnego momentu, wpływa pozytywnie na tworzenie kompleksów z kwasem, a tym samym ilość wyługowanego Al(III) z materiału jest większa. Zastosowanie stężonych roztworów kwasów karboksylowych może spowodować problemy z tworzeniem kompleksów, prawdopodobnie ze względu na utworzenie zawady przestrzennej przez jony kwasów karboksylowych.

Zdolność obu kwasów do kompleksowania Al(III) zależy od budowy cząsteczki kwasu i liczby grup funkcyjnych, takich jak grupy karboksylowe. Stała kompleksu jonów glinu z kwasem szczawiovym Al(III)-OA ($\log K_{Al}$) wynosi 6,53, natomiast z kwasem mlekowym Al(III)-LA wynosi 2,38, co wskazuje na to, że kwas dikarboksylowy zdecydowanie silniej kompleksuje jony tego metalu. OA tworzy stabilne struktury 5- lub 6-chelatowe z Al(III) poprzez oddziaływania z grupą β -hydroksylową i karboksylową obecną w OA, dlatego ma większą zdolność do kompleksowania Al(III), podczas gdy LA nie tworzy struktury chelatowej ze względu na obecność grupy α -hydroksylowej w swojej strukturze. Ługowanie Al(III) przez niekompleksujący LA prawdopodobnie przebiega jedynie na zasadzie reakcji dysocjacji kwasu i wymiany jonów wodorowych, bez dodatkowego wpływu reakcji kompleksowania [187].

Tabela 22. Wpływ rodzaju i stężenia kwasu karboksylowego na ilość wyługowanych jonów Mg(II) (katalizator Pt-Rh, S/L = 1/50 g/cm³, 3 h, 500 obr/min)

Stężenie czynnika ługującego, N	Temperatura, °C	Stężenie jonów Mg(II), mg/dm ³			
		FA	LA	OA	CA
0,1	23	31,6	8,3	36,1	28,7
1		34,6	12,1	35,5	38,1
0,1	70	30,8	7,6	77,0	49,4
1		40,6	85,6	101,1	92,3
2		16,9	24,5	73,3	29,3
3		16,3	27,7	64,6	37,3
1	90	20,3	51,5	164,7	63,4

Podobna sytuacja jak w przypadku Al(III) ma miejsce podczas ługowania magnezu, podczas którego najbardziej korzystne stężenie czynnika ługującego wynosiło 1 N, bez względu na rodzaj użytego kwasu (tabela 22). Zwiększenie stężenia kwasów do 2 lub 3 N nie miało wpływu na ilość wyługowanego Mg(II). Podobnie zmiana stężenia OA lub FA z 0,1 na 1 N w 23°C nie wpłynęła na wzrost zawartości Mg(II) w roztworze po ługowaniu, natomiast po ługowaniu LA i CA, stężenie Mg(II) wzrosło z 8 i 29 dla 0,1 N roztworów kwasów do 12 i 38 mg/dm³ dla 1 N roztworów ługujących. Wzrost temperatury ługowania do 90°C spowodował poprawę wyługowania Mg(II) tylko w przypadku użycia OA (1 N). Zatem wpływ stężenia kwasów karboksylowych na ilość wyługowanego Mg(II) i Al(III) jest widoczny w przypadku użycia LA i CA w temperaturze otoczenia. Stała kompleksu Mg(II) z kwasem szczawiowym Mg(II)-OA ($\log K_{Mg}$) wynosi 2,39. Porównując wartości ($\log K_{Mg}$) stałych kompleksowania użytych kwasów i Mg(II) stwierdzono, że efektywność ługowania Mg(II) powinna być następująca: FA (3,75) ~ CA (3,73) > OA (2,39) > LA (1,33). Skuteczność kwasów jako czynników ługujących Mg(II) uzyskana w badaniach okazała się inna: OA > CA > LA > FA [198-201]. Ponownie, podobnie jak w przypadku Al(III), OA ługował Mg najbardziej skutecznie spośród badanych kwasów.

Tabela 23. Wpływ rodzaju i stężenia kwasu karboksylowego na ilość wyługowanych jonów Fe (katalizator Pt-Rh, S/L = 1/50 g/cm³, 3 h, 500 obr/min)

Stężenie czynnika ługującego, N	Temperatura, °C	Stężenie jonów Fe, mg/dm ³			
		FA	LA	OA	CA
0,1	23	7,9	2,5	8,7	8,8
1		10,7	3,9	17,8	10,5
0,1	70	9,7	0,9	20,5	13,6
1		15,6	16,6	23,2	21,2
2		12,4	8,1	17,7	9,8
3		12,1	8,9	22,4	9,9
1	90	13,1	10,0	25,3	11,7

Stężenie jonów Fe w roztworach kwasów karboksylowych po ługowaniu OA jest większe niż podczas ługowania z użyciem FA, LA i CA we wszystkich badanych temperaturach niezależnie od użytego stężenia, co wynika z tworzenia bardziej stabilnych kompleksów ze szczawianami. W przypadku jonów Fe, również wyraźnie widoczny jest wpływ kwasowości (wyrażonej jako pK_a) stosowanych czynników ługujących, szczególnie dla 1, 2 i 3 N kwasów w temperaturze 70°C. Najbardziej skuteczny jest kwas OA (pK_a 1,25), a najmniej LA (pK_a 3,86). Ponadto, ważną rolę w zwiększaniu efektywności wmywania jonów Fe może odgrywać reakcja kompleksowania i tworzenie szczawianów żelaza(III). Tworzenie kompleksu Fe(III)-OA i Fe(II)-OA jest zależne od pH i całkowitego stężenia OA. W przypadku roztworów o stężeniu OA wyższym niż 0,1 M, dominującym kompleksem z Fe(III) jest Fe(C₂O₄)₃³⁻, podczas gdy w roztworze występują Fe(II) jest to Fe(C₂O₄)₂²⁻ [202]. Porównując stężenia jonów Fe po ługowaniu 0,1 i 1 N OA w temperaturze otoczenia stwierdzono, że stężenie jonów Fe wzrosło dwukrotnie podczas ługowania z użyciem kwasu o wyższym stężeniu, co wskazuje na powstanie bardziej stabilnych kompleksów Fe-OA. Martínez-Luévanos i współpracownicy [203] w wyniku swoich badań nad ługowaniem kaolinu przez OA potwierdzili, że kwas ten był najbardziej skuteczny w rozpuszczaniu Fe z kaolinu, w porównaniu z innymi kwasami organicznymi (cytrynowy, malonowy czy octowy). Jako przyczynę wysokiej skuteczności ługowania jonów metali za pomocą tego kwasu wskazano wysoką kwasowość OA i siłę kompleksującą.

Tabela 24. Wpływ rodzaju i stężenia kwasu karboksylowego na ilość wyługowanych jonów Zn(II) (katalizator Pt-Rh, S/L = 1/50 g/cm³, 3 h, 500 obr/min)

Stężenie czynnika ługującego, N	Temperatura, °C	Stężenie jonów Zn(II), mg/dm ³			
		FA	LA	OA	CA
0,1	23	35,0	32,6	29,6	39,6
1		37,0	34,3	44,7	40,1
0,1	70	38,0	34,6	40,1	43,8
1		38,0	43,3	38,0	52,8
2		44,5	33,6	30,7	39,6
3		38,9	35,2	48,8	43,2
1	90	42,7	40,7	52,9	41,9

Różnice w stężeniach Zn(II) w roztworach kwasów karboksylowych po ługowaniu nie były aż tak znaczące jak w przypadku Mg(II) i Al(III) (tabele 21 i 22). W 23°C wpływ stężenia czynnika ługującego był najbardziej widoczny w przypadku OA, jednak w 70°C nie można określić jednoznacznie wpływu stężenia któregośkolwiek kwasu ługującego na efektywność wymywania Zn(II), gdyż wartości stężenia Zn(II) w roztworach po ługowaniu nie różnią się zdecydowanie. Na tej podstawie można stwierdzić, że w podwyższonej temperaturze stężenie kwasów nie odgrywa tak istotnej roli podczas ługowania Zn(II), jak sama temperatura. Najbardziej skuteczne wyługowanie Zn(II) osiągnięto w następujących warunkach: 1 N CA w 70°C oraz 1 N OA w 90°C. Jednak, generalnie, wszystkie zastosowane kwasy działają z podobną skutecznością wobec Zn(II). Podobnie, jak w przypadku Zn(II), stężenie i rodzaj kwasu jako czynnika ługującego nie ma istotnego wpływu na ilość wyługowanych jonów Pb(II) (tabela 25). Nie stwierdzono również istotnego wpływu temperatury na zmianę stężenia Pb(II) w roztworach po ługowaniu.

Tabela 25. Wpływ rodzaju i stężenia kwasu karboksylowego na ilość wyługowanych jonów Pb(II) (katalizator Pt-Rh, S/L = 1/50 g/cm³, 3 h, 500 rpm)

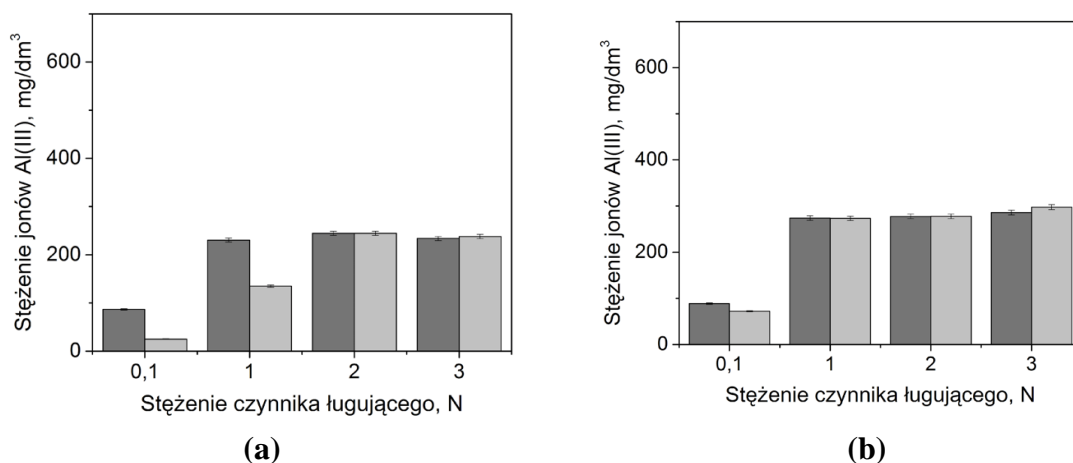
Stężenie czynnika ługującego, N	Temperatura, °C	Stężenie jonów Pb(II), mg/dm ³			
		FA	LA	OA	CA
0,1	23	10,5	6,1	15,0	12,4
1		13,0	10,7	16,3	9,4
0,1	70	11,0	7,0	20,2	18,3
1		15,1	23,0	18,7	23,1
2		16,2	8,7	13,4	21,3
3		14,2	14,3	28,4	20,7
1	90	9,9	22,0	22,2	19,8

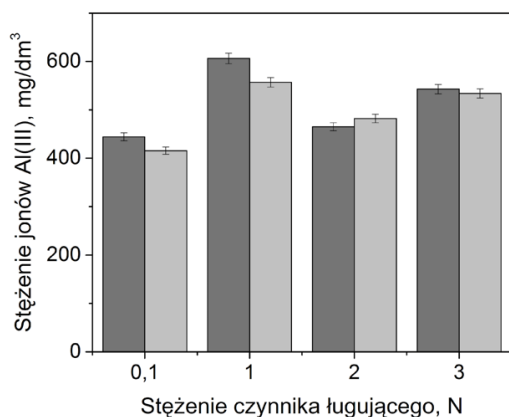
V.1.5. Wpływ dodatku utleniacza H₂O₂

Ze względu na dużą wartość potencjału utleniającego-redukującego (1,77 V), H₂O₂ stosowany jest jako dodatek w reakcjach utleniania minerałów siarczkowych. Działanie utleniające nadtlenku wodoru w roztworach kwaśnych opiera się na równaniu [204]:

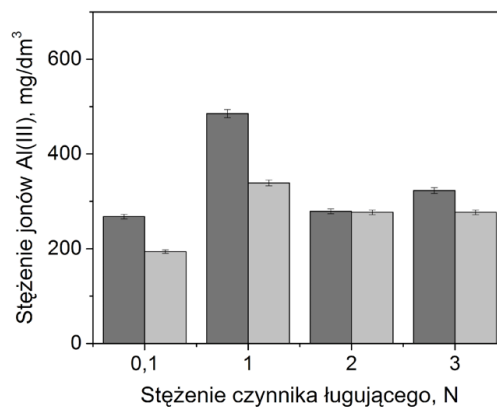


W celu poprawy efektywności ługowania, dzięki stworzeniu bardziej utleniającego środowiska ługowania, zbadano wpływ dodatku H₂O₂ na ilość wyługowanych jonów metali. Na rysunku 25 przedstawiono wpływ stężenia czynnika ługującego i dodatku utleniacza na efektywność ługowania Al(III).





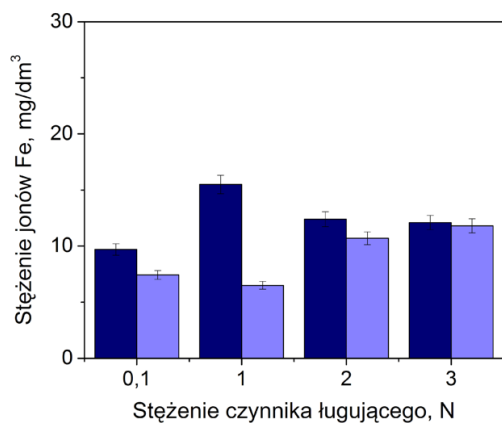
(c)



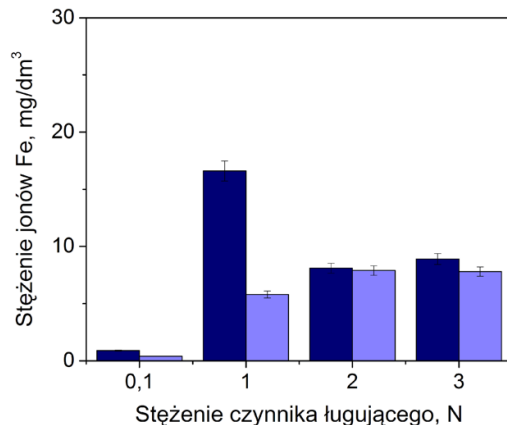
(d)

Rysunek 25. Wpływ stężenia czynnika ługującego (■) bez dodatku H₂O₂ i (▒) z dodatkiem 9,8 M H₂O₂ na wyługowanie jonów Al(III) z katalizatora Pt-Rh za pomocą: (a) FA, (b) LA, (c) OA i (d) CA (S/L = 1/50 g/cm³, 70°C, 180 min, 500 rpm)

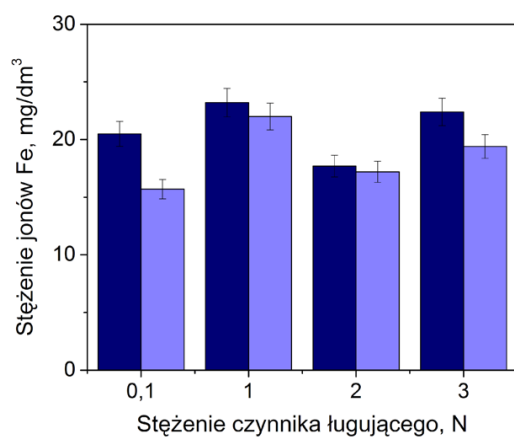
Porównanie wyników ługowania Al(III) za pomocą czterech stosowanych kwasów karboksylowych wskazuje na to, że dodatek 30% (9,8 M) H₂O₂ nie wpływa znacząco na efektywność ługowania Al(III) w 70°C. Wydaje się, że podobnie, jak w przypadku ługowania opisanego w rozdziale V.1.4, w podwyższonej temperaturze, to właśnie temperatura jest czynnikiem decydującym o skuteczności wyługowania, a stężenie kwasów czy dodatek utleniacza nie mają istotnego znaczenia. Szymczycha-Madeja [205] zaobserwowała, że dodatek H₂O₂ nie wpłynął na roztwarzanie Al(III) w 70°C ze zużytego katalizatora hydroodsiarczania przy użyciu OA jako czynnika ługującego. Obserwacja ta jest zgodna z wynikami uzyskanymi w moich badaniach i wskazuje na bardzo dużą rolę w ługowaniu tworzących się stabilnych kompleksów jonów metali nieszlachetnych, np. Al(III), Mo(II) i Ni(II) ze szczawianami. Jony szczawianowe silnie kompleksują jony metali niezależnie od obecności utleniacza. Podobną sytuację można zauważyć w przypadku użycia pozostałych kwasów badanych w tej pracy. Prawdopodobnie kompleksy Al(III) z mrówczanami, mleczanami i cytrynianami także są na tyle stabilne, że dodatek utleniacza nie zwiększa istotnie ilości wyługowanych jonów Al(III).



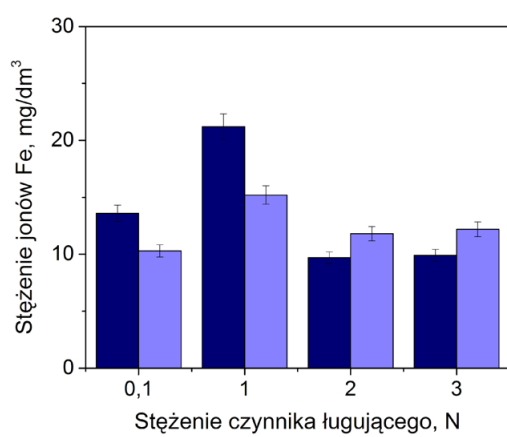
(a)



(b)

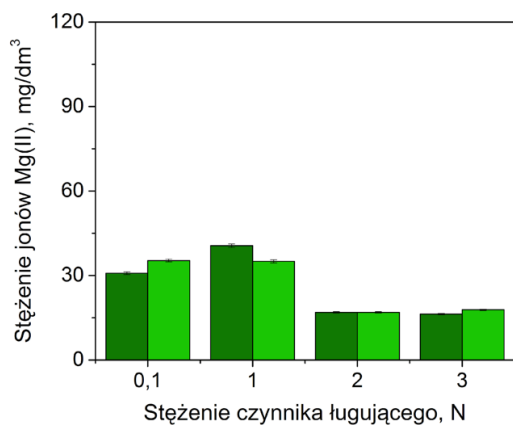


(c)

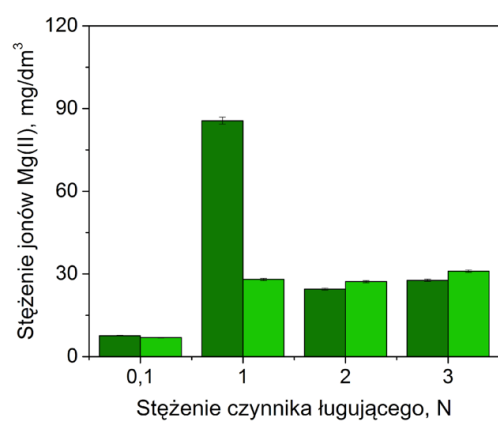


(d)

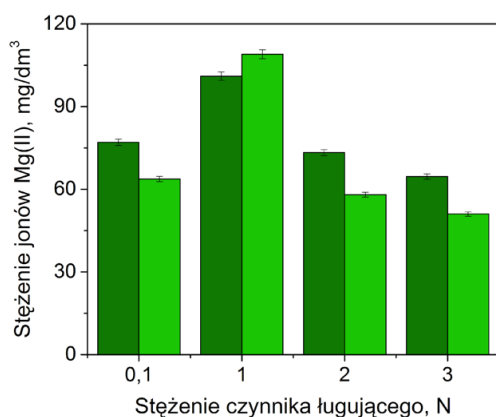
Rysunek 26. Wpływ stężenia czynnika ługującego (■) bez dodatku H₂O₂ i (■) z dodatkiem 9,8 M H₂O₂ na wyługowanie jonów Fe z katalizatora Pt-Rh za pomocą: (a) FA, (b) LA, (c) OA i (d) CA (S/L = 1/50 g/cm³, 70°C, 180 min, 500 rpm)



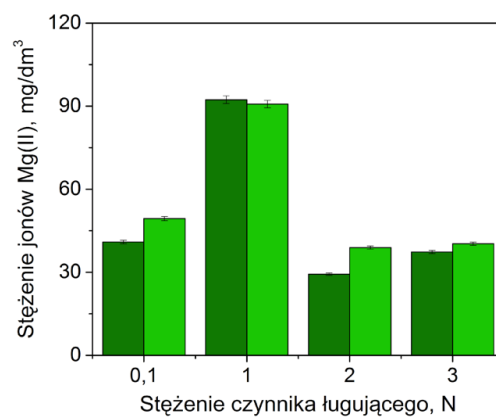
(a)



(b)



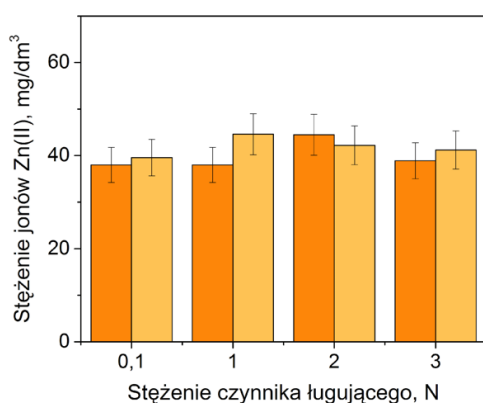
(c)



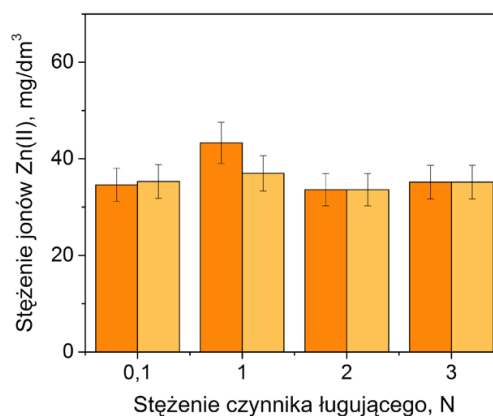
(d)

Rysunek 27. Wpływ stężenia czynnika ługującego (■) bez dodatku H₂O₂ i (■) z dodatkiem 9,8 M H₂O₂ na wyługowanie jonów Mg(II) z katalizatora Pt-Rh za pomocą: (a) FA, (b) LA, (c) OA i (d) CA (S/L = 1/50 g/cm³, 70°C, 180 min, 500 rpm)

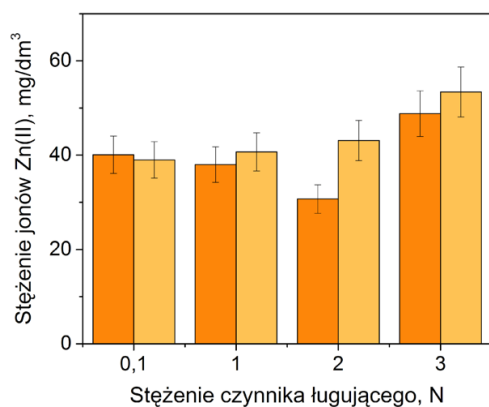
Dodatek H₂O₂ podczas ługowania 0,1, 2 i 3 N FA, OA i CA nieznacznie wpłynął na poprawę wmywania jonów Mg(II). Wpływ H₂O₂ na ilość wyługowanych Mg(II) był widoczny tylko podczas ługowania za pomocą 1 N CA. W pozostałych eksperymentach nie odnotowano, żadnego pozytywnego wpływu utleniacza na otrzymane wartości stężeń.



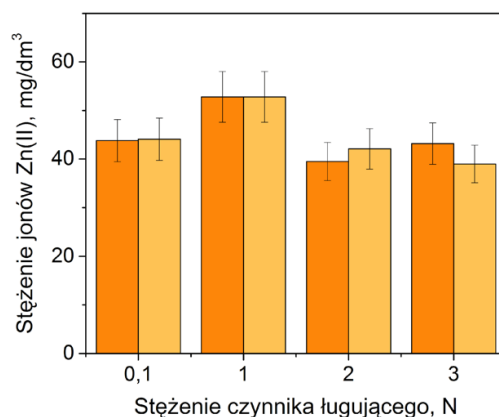
(a)



(b)



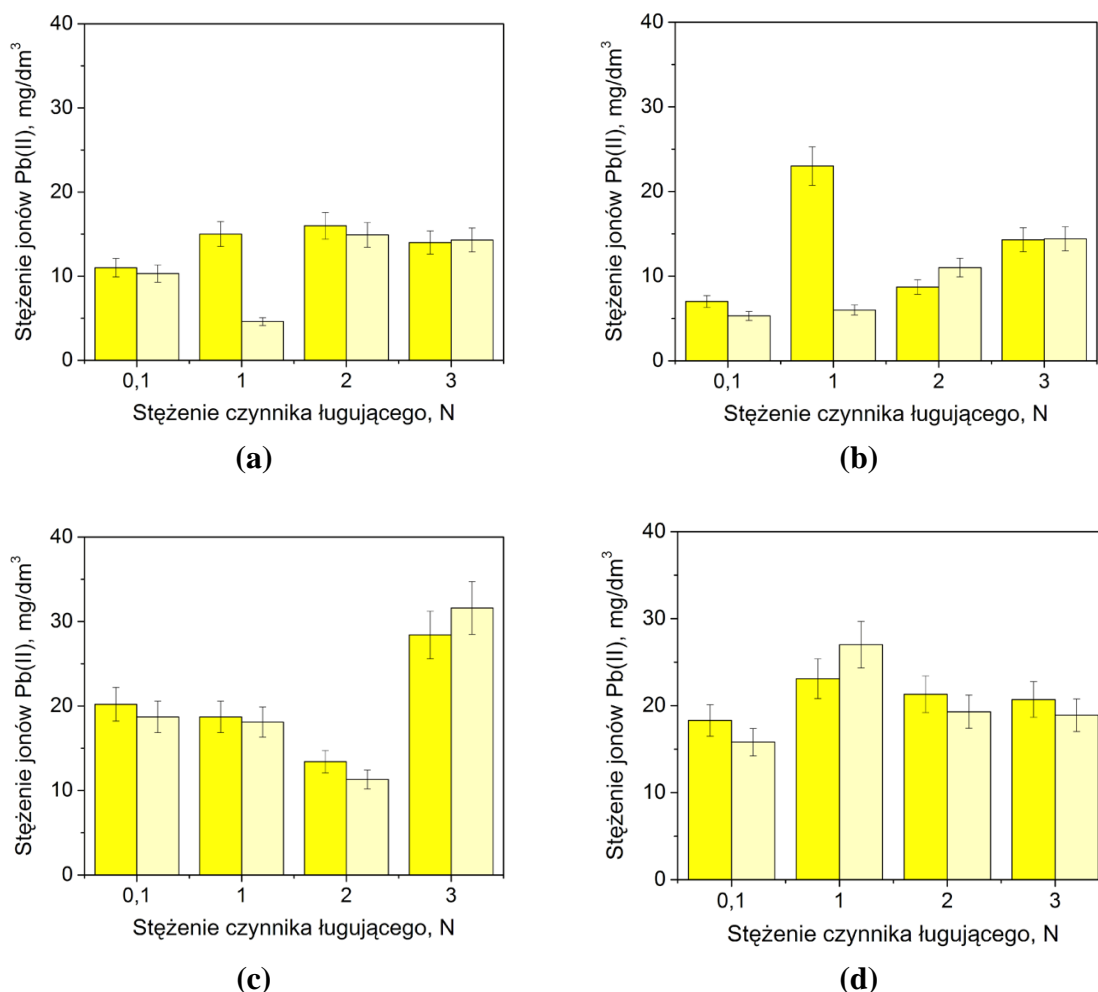
(c)



(d)

Rysunek 28. Wpływ stężenia czynnika ługującego (■) bez dodatku H₂O₂ i (□) z dodatkiem 9,8 M H₂O₂ na wyługowanie jonów Zn(II) z katalizatora Pt-Rh za pomocą: (a) FA, (b) LA, (c) OA i (d) CA (S/L = 1/50 g/cm³, 70°C, 180 min, 500 rpm)

Generalnie, dodatek utleniacza nie wpłynął w większości eksperymentów na stężenie wyługowanych jonów Fe (rysunek 26), Mg(II) (rysunek 27), Zn(II) (rysunek 28) czy Pb(II) (rysunek 29). Jedynie podczas ługowania 2 i 3 N CA z dodatkiem H₂O₂ osiągnięto wyższe stężenie jonów Fe niż bez użycia utleniacza (rysunek 26 d), jednak różnica między tymi dwoma układami mieści się w granicy błędu pomiarowego, co potwierdza, że obecność utleniacza w tych układach nie poprawia skuteczności ługowania. Dodatek H₂O₂ nieznacznie wpłynął na poprawę wyługowania jonów Mg(II) za pomocą 0,1, 2 i 3 N FA, OA i CA. Jednak, podobnie jak w przypadku Fe, obecność utleniacza nie poprawiła skuteczności ługowania Mg(II). Podobną sytuację stwierdzono w przypadku ługowania Zn(II) i Pb(II) (rysunki 28 i 29), w tych układach również obecność H₂O₂ w roztworach kwasów karboksylowych nie wpływała na zmianę skuteczności roztwarzania tych metali w 70°C.

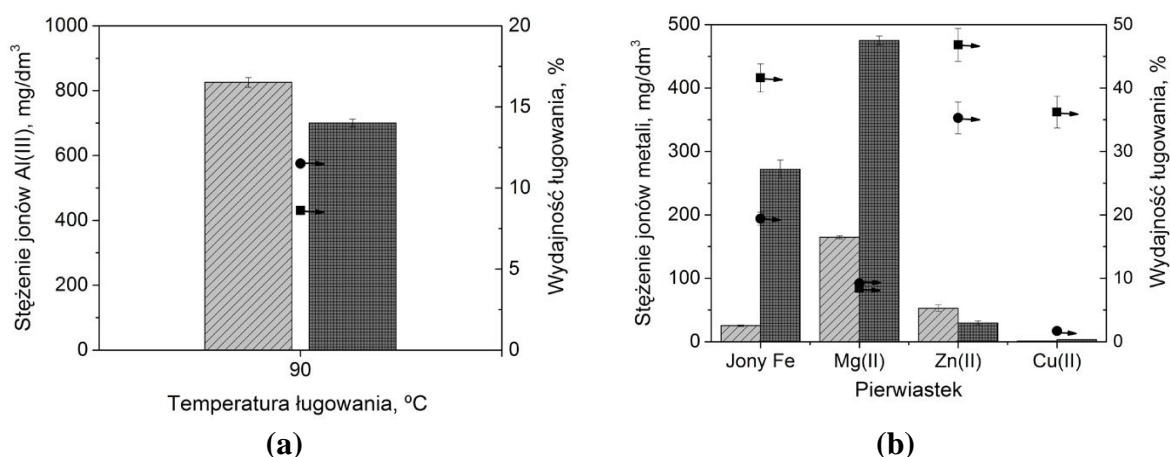


Rysunek 29. Wpływ stężenia czynnika ługującego (■) bez dodatku H₂O₂ i (■) z dodatkiem 9,8 M H₂O₂ na wyługowanie jonów Pb(II) z katalizatora Pt-Rh za pomocą: (a) FA, (b) LA, (c) OA i (d) CA (S/L = 1/50 g/cm³, 70°C, 180 min, 500 rpm)

Porównując ługowanie przeprowadzone czynnikami ługującymi z dodatkiem H₂O₂ i bez dodatku utleniacza stwierdzono, że wbrew założeniu o pozytywnym wpływie utleniacza na skuteczność ługowania, zaskakująco, jego obecność w układzie nie ma istotnego znaczenia dla ilości wyługowanych metali nieszlachetnych. Petrović i współpracownicy [204] podczas trawienia chalkopirytu stwierdzili, że szybkość rozkładu H₂O₂ była proporcjonalna do stężenia utleniacza i wzrostu temperatury roztworu ługującego, a także zależała od pH i obecności zanieczyszczeń. Zatem im wyższa temperatura, tym szybciej następował rozkład H₂O₂ do tlenu i wody, a H₂O₂ tracił z czasem swoje właściwości utleniające. Zjawisko to w podwyższonej temperaturze może być przyczyną nieznacznego wpływu obecności H₂O₂ w roztworze ługującym na wydajność ługowania metalu, co zaobserwować można w niniejszej pracy.

V.1.6. Porównanie skuteczności ługowania jonów metali z różnych katalizatorów

W celu potwierdzenia skuteczności ługowania jonów metali kwasami karboksylowymi zbadano również ługowanie ze zużytego katalizatora trzyskładnikowego Pt-Pd-Rh. Wyniki badań przedstawione w poprzednich rozdziałach pozwoliły wytypować, ze względu na efektywne ługowanie jonów Fe, Al(III) i Mg(II), następujące warunki ługowania: 1 N OA w temperaturze 90°C, S/L = 1/50. Porównanie wyników wyługowania metali nieszlachetnych z katalizatorów Pt-Rh i Pt-Pd-Rh przedstawiono na rysunku 30.



Rysunek 30. Stężenie (kolumny) i wydajność ługowania (punkty) (a) Al(III) i (b) pozostałych metali nieszlachetnych 1 N kwasem OA w 90°C z katalizatora: kolumna (■) i punkt (●) – Pt-Rh i kolumna (■) i punkt (■) – Pt-Pd-Rh

W składzie obu katalizatorów zawartość procentowa metali nieszlachetnych wyglądała następująco: Fe - 0,65 i 3,21%, Mg - 8,89 i 27,81%, Zn - 0,75 i 0,31%, Cu - 0,33 i 0,05%, Pb - 0,32 i 0,03% Al - 37 i 39,87% odpowiednio dla katalizatora Pt-Rh i Pt-Pd-Rh. Wydajność ługowania jonów Fe i Mg(II) za pomocą 1 N OA wynosiła odpowiednio 19,4 i 9,2% oraz 41,6 i 8,4% dla katalizatora Pt-Rh i Pt-Pd-Rh. To odpowiada 25 i 165 mg/dm³ jonom Fe i Mg(II) wyługowanym z katalizatora Pt-Rh oraz 272 i 475 mg/dm³ jonom Fe i Mg(II) z Pt-Pd-Rh. Al(III) w obu przypadkach został wyługowany w 10%, jednak należy pamiętać, że jest to pierwiastek, którego jest najwięcej w katalizatorze samochodowym, w związku z tym jego stężenie w OA po ługowaniu każdego z katalizatorów wynosiło 700-800 mg/dm³. Pb(II), którego ilość w badanych katalizatorach znacznie się różniła, został ługowany z wydajnością 35,1 i 14,3%, natomiast Zn(II), którego ilości były zbliżone, wyługowano z wydajnością 35,3

i 46,8%, odpowiednio dla katalizatora Pt-Rh i Pt-Pd-Rh. Ilość jonów metali wyługowanych z obu katalizatorów kwasem OA maleje w następującej kolejności: $Al(III) > Mg(II) > jony\ Fe\sim Zn(II) > Pb(II) > Cu(II)$.

Podsumowując I stopień ługowania, można stwierdzić, że kwasy karboksylowe, w szczególności OA, można wykorzystać do wstępnej obróbki zużytych katalizatorów w pierwszym etapie ługowania. Dzięki zastosowaniu I stopnia ługowania usuwa się z katalizatora część metali nieszlachetnych, co ma bezpośredni wpływ na czystość roztworu po II stopniu ługowania PGM z katalizatora. Z tego względu jako warunki I stopnia ługowania w zaproponowanym procesie hydrometalurgicznym zaleca się: 1 N OA, 90°C i S/L=1/50.

V.2. II stopień ługowania

V.2.1. Ługowanie PGM mieszaninami kwasów mineralnych i utleniacza

Drugim etapem zaplanowanego procesu, zgodnie ze schematem przeprowadzonych badań (rysunek 20), był odzysk PGM z katalizatorów pozostałych po I stopniu ługowania za pomocą ługowania kwasami mineralnymi. Kwasy mineralne z dodatkiem utleniacza zapewniają odpowiednio kwaśne i utleniające środowisko reakcyjne, a dzięki temu pozwalają stworzyć warunki do roztwarzania platynowców, obecnych w zużytych katalizatorach. W tym celu, wysuszony katalizator Pt-Rh, po I stopniu ługowania metali roztworami 0,1-1 N kwasów organicznych (w tabeli 26, w kolumnie „I Etap” wskazano, jaki kwas zastosowano do ługowania I stopnia), użyto w drugim etapie procesu. Jako roztwór ługujący użyto wodę królewską HCl/HNO₃ (A) i mieszaninę kwasów i utleniacza HCl/H₂SO₄/H₂O₂ (B) (tabela 26). Na podstawie wyników badań, prowadzonych już wcześniej w zespole, ustalono, że czas ługowania powinien wynosić 3 godziny [66, 206]. Jako temperaturę II stopnia ługowania PGM ustalono 70°C, a stosunek S/L = 1/100 g/cm³. W kolejnym etapie badań sprawdzono wpływ temperatury na ilość wyługowanych jonów metali (rozdział V.2.2).

Tabela 26. Stężenie jonów metali po ługowaniu mieszaninami kwasów mineralnych (A) HCl/HNO₃ (w stosunku objętościowym 37,5:12,5 cm³) i (B) HCl/H₂SO₄/H₂O₂ (w stosunku objętościowym 45:2,5:2,5 cm³) z katalizatora Pt-Rh po I stopniu ługowania (S/L = 1/100 g/cm³, 300 rpm, 3 h, 70°C)

I Etap	II Etap	Stężenie jonów metali, mg/dm ³							
		Pt(IV)	Rh(III)	Al(III)	Mg(II)	Jony Fe	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)
FA	A	31,5	3,1	290	68,8	12,1	3,8	2,5	10,4
	B	36,6	2,5	300	58,5	9,8	5,1	0,8	6,6
LA	A	29,5	3,6	197	45,4	9,0	2,9	0,9	13,1
	B	26,8	3,3	203	20,2	9,2	3,5	1,6	11,0
OA	A	34,6	2,4	182,5	40,3	8,8	4,9	1,3	6,5
	B	38,3	2,5	223	45,8	5,4	2,4	1,1	5,6
CA	A	25,2	2,7	190	51,6	8,6	3,8	2,0	7,2
	B	24,8	2,5	168	34,7	6,0	4,5	0,8	6,0

Zawartość metali nieszlachetnych w katalizatorach po I stopniu ługowania różniła się między sobą, w zależności od rodzaju kwasu użytego do ługowania w I stopniu. W II etapie ługowania metali za pomocą kwasów mineralnych, większe ilości metali nieszlachetnych, szczególnie Al(III), wyługowano z katalizatorów po uprzednim ługowaniu kwasem mrówkowym (FA), niż z katalizatorów ługowanych w I etapie roztworami OA i CA (tabela 26). Ze względu na to, że roztwory OA i CA skuteczniej roztwarzają Al(III), Mg(II) i jony Fe w I etapie niż roztwory FA i LA, to stężenie jonów tych metali po II etapie ługowania z katalizatorów po OA i CA jest niższe w porównaniu do FA.

Dzięki ługowaniu mocnymi kwasami w roztworach po II etapie ługowania stwierdzono obecność platynowców. Zarówno mieszanina HCl/H₂SO₄/H₂O₂, jak i HCl/HNO₃ wyługowały podobną ilość Pt(IV). Stężenie Pt(IV) w roztworach po ługowaniu było około dziesięciokrotnie większe (24,8 do 38,3 mg/dm³), niż stężenie Rh(III) (2,4 do 3,6 mg/dm³). Niestety zastosowanie wody królewskiej spowodowało również lepsze wmywanie Al(III), Mg(II), Pb(II), Cu(II) i jonów Fe.

V.2.2. Wpływ temperatury i rodzaju kwasu na efektywność ługowania PGM

Ze względu na największą ilość wyługowanych jonów metali nieszlachetnych Al(III), Mg(II) i jony Fe, katalizator po ługowaniu kwasem OA został wybrany do dalszych badań nad wyługowaniem jonów PGM we wstępnym etapie obróbki katalizatora (I stopień ługowania). W tabeli 27 przedstawiono wyniki wpływu temperatury na ilość metali wyługowanych z użyciem HCl/H₂SO₄/H₂O₂ (w stosunku objętościowym 45:2,5:2,5 cm³, stosunek stężeń molowych składników mieszaniny 11,6:18,4:9,8 M).

Tabela 27. Stężenie jonów metali po ługowaniu mieszaniną HCl/H₂SO₄/H₂O₂ (w stosunku objętościowym 45:2,5:2,5 cm³) z katalizatora Pt-Rh, po pierwszym stopniu ługowania 0,1-1 N OA (S/L = 1/100 g/cm³, 300 rpm, 3 h)

Mieszanina ługująca	Temp, °C	Stężenie jonów metali, mg/dm ³							
		Pt(IV)	Rh(III)	Al(III)	Mg(II)	Jony Fe	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)
HCl/H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	23	13,1	1,2	104	3,6	8,2	1,4	0	0
	70	38,3	2,5	223	45,8	5,4	2,4	1,1	5,6
	90	44,7	3,3	766	222	13,7	8,2	1,4	3,6

Podwyższenie temperatury podczas ługowania jonów metali mieszaniną HCl/H₂SO₄/H₂O₂ z 23 do 90°C spowodowało ponad trzykrotny wzrost stężenia jonów Pt(IV). Jednak wraz ze wzrostem temperatury również wzrosła ilość wyługowanych metali nieszlachetnych, co może utrudnić dalsze oczyszczanie roztworu i separację PGM przez ekstrakcję. Dodatkowo biorąc pod uwagę koszt ekonomiczny, taki jak zużycie mniejszej ilości energii przy podobnej lub nieznacznie większej wydajności wyługowania PGM, zastosowanie temperatury 70°C jest bardziej ekonomiczne niż 90°C, dlatego, w kolejnych badaniach stosowano temperaturę 70°C.

W tabeli 28 przedstawiono wyniki wpływu zastosowania różnych mieszanin kwasów mineralnych na ługowanie jonów PGM i metali nieszlachetnych w wybranej temperaturze. Jako materiał do badań zastosowano katalizator po I stopniu ługowania kwasem OA.

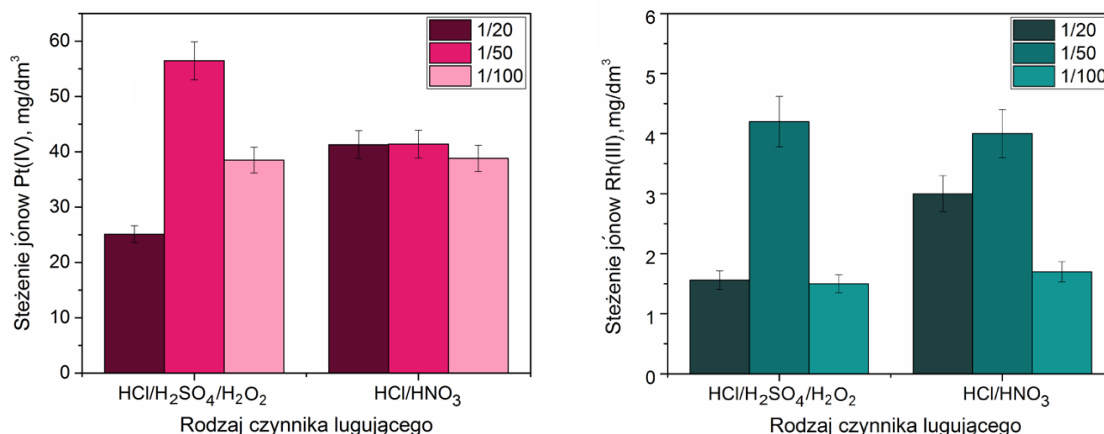
Tabela 28. Stężenie jonów metali po ługowaniu kwasami mineralnymi z katalizatora Pt-Rh po pierwszym stopniu ługowania 0,1-1 N OA (S/L = 1/100 g/cm³, 70°C, 300 rpm, 3 h)

Mieszanina ługująca	Stężenie jonów metali, mg/dm ³							
	Pt(IV)	Rh(III)	Al(III)	Mg(II)	Jony Fe	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)
HCl/H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	38,3	2,5	223	45,8	5,4	2,4	1,1	5,6
H ₂ SO ₄ /HCl/H ₂ O ₂	3,7	0	40	6,5	1,8	3,9	1,8	0
H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄ /HCl	16,9	0,6	204,5	31,5	5,1	0	0,9	1,7
HCl/HNO ₃	34,6	2,4	182,5	40,3	8,8	4,9	1,3	6,5
HCl	17,9	0	b/d	18	17,5	4,8	0,4	4,4
HNO ₃	0	0	b/d	41,9	10,1	4,6	0,3	3,6

Porównując wyniki przedstawione w tabelach 26-28 stwierdzono, że mieszanina HCl/H₂SO₄/H₂O₂ jest tak samo efektywnym roztworem ługującym, jak woda królewska HCl/HNO₃ (stężenie molowe 11,6:14,0 M) i może ją zastąpić, ponieważ podczas ługowania mieszaniną kwasów i utleniacza nie powstają niebezpieczne i toksyczne dla środowiska gazy (np. NO_x). Zmiana stosunków objętościowych poszczególnych składników w mieszaninie kwasu HCl, H₂SO₄ z utleniaczem H₂O₂ z 45:2,5:2,5 cm³ na H₂O₂/H₂SO₄/HCl (45:2,5:2,5 cm³) lub H₂SO₄/HCl/H₂O₂ (45:2,5:2,5 cm³) wpłynęła negatywnie na zawartość jonów wszystkich metali w roztworach po ługowaniu. Dodatkowo przeprowadzono badania, w których jako roztwór ługujący użyto stężony roztwór HCl (11,6 M) lub HNO₃ (14 M), jednak te czynniki ługujące w niewielkim stopniu rozwarzały PGM.

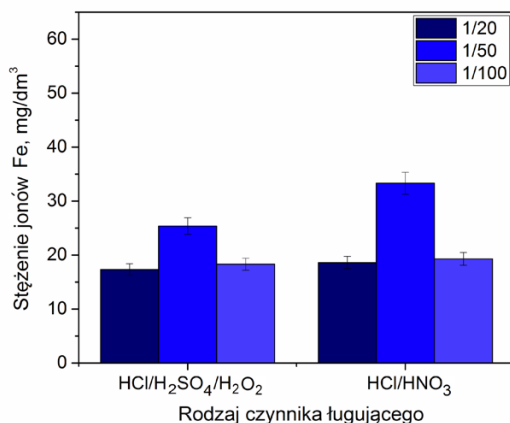
V.2.3. Wpływ stosunku fazy wodnej do stałej

Oprócz rodzaju czynnika ługującego i temperatury na efektywność ługowania PGM ma wpływ również stosunek fazy wodnej do stałej. W tym celu przeprowadzono ługowania, w których stosunek fazy wodnej do fazy stałej (S/L) wynosił: 1/20, 1/50 i 1/100 g/cm³. Jako roztwory ługujące wybrano mieszaninę HCl/H₂SO₄/H₂O₂ (w stosunku objętościowym 45:2,5:2,5 cm³) oraz wodę królewską (rysunek 31).

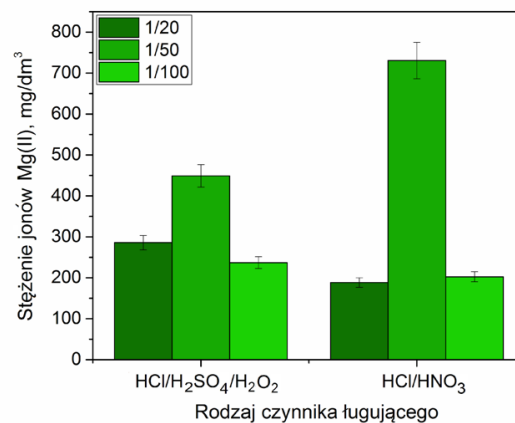


(a) **(b)**
Rysunek 31. Stężenie (a) Pt(IV) oraz (b) Rh(III) w roztworze po II stopniu ługowania z katalizatora Pt-Rh w zależności od rodzaju czynnika ługującego i stosunku S/L (70°C, 300 rpm, 3 h)

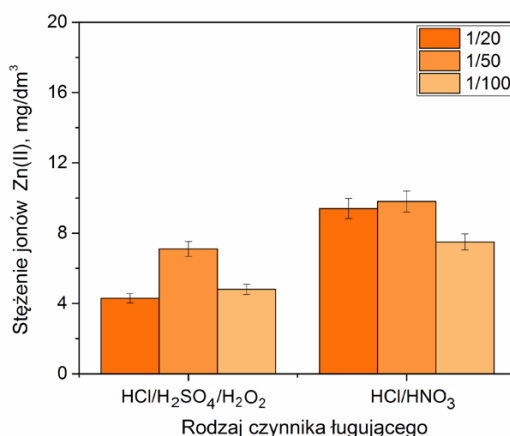
Zmiana stosunku fazy stałej do fazy wodnej ma znaczący wpływ na ilość wyługowanych jonów PGM. Najbardziej znaczące zmiany stężenia odnotowano w przypadku ługowania Pt(IV) mieszaniną HCl/H₂SO₄/H₂O₂. Wraz ze wzrostem objętości czynnika ługującego (stosunku S/L) z 1/20 do 1/50 g/cm³, stężenie jonów Pt(IV) wzrosło ponad dwukrotnie z 25 do 55 mg/dm³. Zmiana stosunku faz nie wpłynęła znacząco na wyługowanie Pt(IV) przez wodę królewską. Podobną zależność stwierdzono w przypadku ługowania Rh(III) obiema mieszaninami; zmiana stosunku z 1/20 do 1/50 g/cm³ spowodowała wzrost stężenia z 1 do 4 mg/dm³ (HCl/H₂SO₄/H₂O₂) oraz z 3 do 4 mg/dm³ (woda królewska). Wzrost objętości czynnika ługującego do 1/100 g/cm³ nie wpłynął korzystnie na ilość wyługowanych Rh(III). Sprawdzone także wpływ zmiany stosunku S/L na ilość wyługowanych metali nieszlachetnych, obecnych w zużytych katalizatorach samochodowych (rysunek 32).



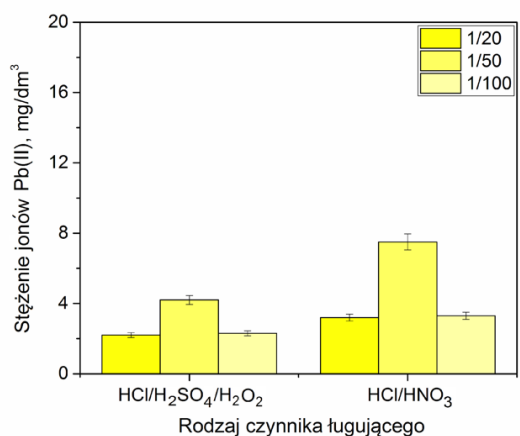
(a)



(b)



(c)



(d)

Rysunek 32. Stężenie (a) jonów Fe, (b) Mg(II), (c) Zn(II) oraz (d) Pb(II) w roztworze po II stopniu ługowania z katalizatora Pt-Rh w zależności od rodzaju czynnika ługującego i stosunku S/L (70°C, 300 rpm, 3 h)

Podobnie jak w przypadku PGM, znaczące zmiany widoczne są po zwiększeniu objętości czynnika ługującego S/L z 1/20 do 1/50, dla wszystkich metali niezależnie od stosowanej mieszaniny ługującej. Najbardziej znaczące różnice we wzroście ilości wyługowanych metali stwierdzono w przypadku ługowania jonów Fe i Mg(II) wodą królewską. Dodatkowo, w wodzie królewskiej, stężenie wyługowanych jonów metali nieszlachetnych było wyższe niż w mieszaninie HCl/H₂SO₄/H₂O₂. Ze względu na to, że wzrost stężenia jonów metali nieszlachetnych nie jest korzystny dla kolejnego etapu oczyszczania i odseparowania PGM, zdecydowano się na stosowanie w dalszych eksperymentach stosunku S/L = 1/100 g/cm³, dzięki czemu można uniknąć znacznie

większej ilości wyługowanych metali nieszlachetnych, kosztem mniejszej ilości wyługowanych PGM.

V.2.4. Porównanie skuteczności ługowania PGM z różnych katalizatorów

W celu sprawdzenia wpływu składu mieszanin kwasów na ilość wyługowania jonów metali szlachetnych z dwóch różnych katalizatorów Pt-Rh i Pt-Pd-Rh nie poddanych wcześniej ługowaniu kwasami karboksylowymi (bez I stopnia ługowania) przeprowadzono badania z wykorzystaniem różnych mieszanin ługujących (tabela 29).

Tabela 29. Stężenie jonów metali po ługowaniu kwasami mineralnymi z katalizatora Pt-Rh lub Pt-Pd-Rh bez I stopnia ługowania ($S/L = 1/100 \text{ g/cm}^3$, 300 rpm, 70°C, 3 h)

Mieszanina ługująca	Stężenie jonów metali, mg/dm ³								
	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Al(III)	Mg(II)	Jony Fe	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)
Katalizator Pt-Rh									
HCl/H₂SO₄/H₂O₂ w stosunku objętościowym 45:2,5:2,5 cm ³	36,3	-	1,7	180	176	16,2	7,9	2	4,3
HCl/HNO₃	27,5	-	1,2	190	182,5	21,4	4,3	0,6	5,0
Katalizator Pt-Pd-Rh									
HCl/H₂SO₄/H₂O₂ w stosunku objętościowym 45:2,5:2,5 cm ³	38,0	17,4	3,7	400	60,0	82,5	13,1	2,8	2,0
HCl/H₂SO₄/H₂O₂ w stosunku objętościowym 40:5:5 cm ³	36,5	16,8	3,7	500	101,2	167,4	15,7	2,8	1,6
HCl/HNO₃	40,9	17,9	2,8	450	89,5	93,6	9,4	4,3	1,9
HCl/HNO₃/H₂O₂ w stosunku objętościowym 45:2,5:2,5 cm ³	22,6	18,5	2,5	475	8,7	9,8	3,8	2,8	2,3
HCl/H₂O₂ w stosunku objętościowym 35:15 cm ³	18,9	16,1	1,8	425	193,4	223	22,3	2,7	1,8
HCl/H₂SO₄ w stosunku objętościowym 35:15 cm ³	18,9	14,7	2,1	500	130,4	284,6	21,3	2,4	0,9

Porównanie przedstawionych w tabeli 29 wyników stężeń metali po ługowaniu z katalizatorów Pt-Rh oraz Pt-Pd-Rh wskazuje na to, że mieszanina HCl/H₂SO₄/H₂O₂ jest lepszym roztworem ługującym PGM z katalizatora, zawierającego Pt i Rh, niż woda królewska. Dodatkowo mieszanina ługuje znacznie mniej metali nieszlachetnych, takich jak Al(III), jonów Fe i Mg(II), co ma pozytywny wpływ na dalsze oczyszczanie roztworu. W tym celu sprawdzono mieszaninę HCl/H₂SO₄/H₂O₂ w różnym stosunku objętościowym składników oraz inne kombinacje mieszanin kwasów podczas ługowania metali z katalizatora Pt-Pd-Rh. Ilość Pd(II) wyługowanego za pomocą różnych mieszanin HCl/H₂SO₄/H₂O₂ była porównywalna i wynosiła średnio około 17 mg/dm³. Wzrost zawartości objętościowej H₂O₂ i H₂SO₄ nie wpłynął korzystnie na wyługowanie Pt(IV), natomiast spowodował znaczny wzrost wymywania Al(III), Mg(II), Zn(II) oraz jonów Fe. Dodatkowo obecność HNO₃ w mieszaninie z HCl i H₂O₂, podobnie jak w innych kombinacjach, nie wpłynęła na efektywność wyługowania Pt(IV) i Rh(III). Zwiększenie dodatku utleniacza (HNO₃ i H₂O₂) do mieszaniny ługującej sprzyjało lepszemu wyługowaniu Fe.

Ze względu na największą ilość wyługowanych PGM, mieszaninę HCl/H₂SO₄/H₂O₂ wybrano do dalszych badań i sprawdzono, jak zastosowanie wstępnej obróbki katalizatora (I etap ługowania za pomocą 1 N OA) wpłynie na wydajność ługowania jonów metali po II etapie ługowania (tabela 30).

Tabela 30. Wydajność ługowania jonów metali mieszaniną HCl/H₂SO₄/H₂O₂ (45:2,5:2,5 cm³) bez I stopnia ługowania lub po wstępnej obróbce 1 N kwasem OA w 90°C (II etap: S/L = 1/100 g/cm³, 300 rpm, 70°C, 3 h)

Katalizator	Wydajność ługowania jonów metali z katalizatora, %								
	I etap	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Mg(II)	Jony Fe	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)
Pt-Rh	brak	36,3	-	13,5	19,7	25,0	11,0	6,0	13,6
	1 N kwas OA w 90°C	51,4	-	44,1	37,4	16,2	2,3	4,9	8,4
Pt-Pd-Rh	brak	60,0	47,4	14,8	2,9	3,7	0,1	22,6	7,8
	1 N kwas OA w 90°C	83,0	60,1	53,4	2,1	25,2	41,2	60,3	7,1

Zastosowanie wstępnej obróbki kwasem OA ma znaczący wpływ na wydajność wyługowania PGM. Można to wyjaśnić tym, że podczas I stopnia ługowania usuwana jest część metali nieszlachetnych, obecnych w katalizatorze, co sprzyja w II stopniu ługowania w bardziej agresywnym środowisku, lepszemu dostępowi kwasów do PGM. Wstępna obróbka kwasem OA spowodowała znaczny wzrost wyługowania Pt(IV), Pd(II) i Rh(III) o ponad 15, 13 oraz 30 punktów procentowych z katalizatora Pt-Pd-Rh w porównaniu do ługowania bez wstępnej obróbki (bez I stopnia ługowania).

V.3. Ekstrakcja-reekstrakcja PGM czwartorzędowymi solami pirydyniowymi i fosfoniowymi

Kolejnym etapem, zaproponowanego procesu odzysku PGM, była ekstrakcja PGM z roztworów po II stopniu ługowania i następnie reekstrakcja jonów tych metali z fazy organicznej. Celem ekstrakcji było oddzielenie PGM od jonów metali nieszlachetnych, obecnych w roztworach po II stopniu ługowaniu katalizatorów samochodowych (Etap 4 i 5, rysunek 20).

V.3.1. Jednoskładnikowe roztwory modelowe

Pt(IV) i Pd(II) tworzą w roztworach różne formy chlorokompleksów (głównie anionowych), różniących się budową i geometrią. W roztworach kwaśnych (0,1-6 M HCl), zawierających jony chlorkowe, Pt(IV) występuje w postaci oktaedrycznych kompleksów o liczbie koordynacyjnej 6 ($[\text{PtCl}_6]^{2-}$), natomiast Pd(II) występuje w formie płaskich kompleksów o liczbie koordynacyjnej 4 ($[\text{PdCl}_4]^{2-}$) [207, 208]. Obecność anionowych form PGM wpływa na tworzenie się par jonowych z ekstrahentami w postaci soli czwartorzędowych, wpływając tym samym na efektywność ekstrakcji kompleksów Pd(II) i Pt(IV) z roztworów chlorkowych. Spodziewany mechanizm reakcji ekstrakcji PGM solami pirydyniowymi prawdopodobnie polega na ekstrakcji w wyniku wymiany anionowej [209].

Zbadano wpływ stężenia HCl na ekstrakcję Pd(II) i Pt(IV) nowymi ekstrahentami pirydyniowymi. Ze względu na poszukiwanie nowych i wydajnych ekstrahentów jonów metali, zespół dr hab. inż. Karoliny Wieszczyckiej, prof. PP. skupił się na syntezie czwartorzędowych soli pirydyniowych. Syntezowane wcześniej pochodne pirydyny, zawierające ugrupowania *N*-alkoksyimidamidowe lub alkanoiminowe, były wykorzystywane jako ekstrahenty w ekstrakcji Zn(II) lub Fe(III) z roztworów

chlorkowych [210]. Możliwość ekstrakcji jonów metali Zn(II) i Fe(III) za pomocą pochodnych pirydyniowych skłoniły do ich wykorzystania w kierunku odzyskiwania Pd(II) i Pt(IV) z roztworów chlorkowych. Badane sole różniły się rodzajem podstawnika przy azocie iminowym, strukturą podstawnika łańcucha alkilowego i/lub pozycją grupy funkcyjnej w pierścieniu pirydynowym.

W tabeli 31 przedstawiono wyniki obserwacji dotyczących separacji faz wodnej i organicznej po ekstrakcji Pt(IV) lub Pd(II) z 0,1 M HCl ekstrahentami pirydyniowymi o stężeniu 0,005 M.

Tabela 31. Separacja faz po ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) roztworami soli pirydyniowych: (+) dobra separacja faz, (+/-) separacja faz po 24 h (roztwór wyjściowy: 0,0025 M Pd(II) lub Pt(IV) w 0,1 M HCl, faza organiczna: 0,005 M ekstrahent pirydyniowy)

Ekstrahent	Rozdział faz	
	Pt(IV)	Pd(II)
Eh3IA-PrCl	+/-	+/-
Eh3MI-PrCl	+	+
Eh3EI-PrCl	+	+/-
Eh4IA-PrCl	+	+
Eh4MI-PrCl	+	+
D3IA-PrCl	+/-	+/-
D3MI-PrCl	+	+
D3EI-PrCl	+/-	+/-
D4MI-PrCl	+	+

Skuteczny i szybki rozdział faz jest istotnym parametrem determinującym poprawną ekstrakcję. Dla części soli, takich jak D3IA-PrCl i Eh3IA-PrCl, które zawierają grupę aminową oraz D3EI-PrCl z dodatkową grupą metylową przy węglu grupy iminowej, czas separacji faz po ekstrakcji Pt(IV) z fazy wodnej był znacznie dłuższy niż w przypadku innych soli, a pełen rozdział faz nastąpił po 24 godzinach. Te same sole oraz Eh3EI-PrCl rozdzielały się od fazy wodnej po ekstrakcji Pd(II) także przez 24 godziny. Roztwory soli pirydyniowych bez względu, czy podstawnikami były proste czy rozgałęzione łańcuchy alifatyczne, były problematyczne w trakcie rozdziału od fazy wodnej. Nie można jednoznacznie określić, co miało wpływ na problemy z rozdziałem faz. Przypuszcza się, że wpływ mogła mieć obecność dodatkowych grup funkcyjnych w strukturze ekstrahenta oraz wysokie stężenie H^+ w roztworze wyjściowym.

Wpływ stężenia HCl na ekstrakcję Pt(IV) różnymi ekstrahentami przedstawiono w tabeli 32.

Tabela 32. Wydajność ekstrakcji Pt(IV) z roztworów wodnych zawierających 0,1, 1 lub 3 M HCl (0,005 M, W/O = 1)

Ekstrahent	E _{Pt(IV)} , %		
	0,1 M HCl	1 M HCl	3 M HCl
Eh3IA-PrCl	100	85	100
Eh3MI-PrCl	49	44	42
Eh3EI-PrCl	98	100	100
Eh4IA-PrCl	62	58	50
Eh4MI-PrCl	86	91	84
D3IA-PrCl	94	100	100
D3MI-PrCl	28	80	87
D3EI-PrCl	94	99	100
D4MI-PrCl	100	100	100

Pt(IV) była najbardziej skutecznie ekstrahowana za pomocą D3EI-PrCl, D4MI-PrCl, D3IA-PrCl, Eh3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl. Wydajność ekstrakcji Pt(IV) wynosiła powyżej 94%, niezależnie od ilości HCl w surówce. W przypadku D3EI-PrCl, D3MI-PrCl, D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl odnotowano, że wzrost stężenia HCl w surówce pozytywnie wpłynął na wydajność ekstrakcji Pt(IV). W kolejnym etapie badań sprawdzono efektywność nowych pirydyniowych ekstrahentów w ekstrakcji Pd(II) (tabela 33).

Tabela 33. Wydajność ekstrakcji Pd(II) z roztworów 0,1, 1 i 3 M HCl (0,005 M ekstrahent, W/O = 1)

Ekstrahent	E _{Pd(II)} , %		
	0,1 M HCl	1 M HCl	3 M HCl
Eh3IA-PrCl	100	98	100
Eh3MI-PrCl	48	21	7
Eh3EI-PrCl	100	100	86
Eh4IA-PrCl	84	66	44
Eh4MI-PrCl	72	75	60
D3IA-PrCl	100	100	100
D3MI-PrCl	97	85	86
D3EI-PrCl	100	100	96
D4MI-PrCl	100	100	100

Wydajność ekstrakcji Pd(II) malała wraz ze wzrostem stężenia HCl w surówce. Ekstrahenty z podstawnikiem liniowym (decylowym) przy atomie tlenu, czyli D3EI-PrCl, D4MI-PrCl i D3IA-PrCl, były bardziej skutecznymi ekstrahentami Pd(II) niż sole z podstawnikiem rozgałęzionym, tj. Eh4IA-PrCl, Eh3MI-PrCl i Eh4MI-PrCl. Spośród wszystkich badanych soli organicznych, związki D3EI-PrCl, D4MI-PrCl, D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl okazały się najbardziej skutecznymi ekstrahentami chlorokompleksów Pd(II); w przypadku ich użycia wydajność ekstrakcji Pd(II) przekroczyła 96%. Skuteczność ekstrakcji Pd(II) za pomocą Eh4IA-PrCl, Eh3MI-PrCl i Eh4MI-PrCl zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia HCl w roztworze wyjściowym bardziej niż w przypadku ekstrahentów z podstawnikami w postaci rozgałęzionych grup alifatycznych (np. D3MI-PrCl), nie przekraczając 60% ekstrakcji Pd(II) z surówki o najwyższym stężeniu HCl (3 M). Oznaczono stężenie H⁺ w fazie organicznej po ekstrakcji Pt(IV) (tabela 34).

Tabela 34. Stężenie H⁺ w fazie organicznej po ekstrakcji Pt(IV) za pomocą 0,005 M ekstrahenta, z roztworów wodnych zawierających 0,1, 1 lub 3 M HCl (W/O = 1)

Ekstrahent	Stężenie H ⁺ w fazie organicznej po ekstrakcji Pt(IV), M		
	0,1 M HCl	1 M HCl	3 M HCl
Eh3IA-PrCl	0	0	0,03
Eh3MI-PrCl	0,002	0,015	0,116
Eh3EI-PrCl	0	0	0,02
Eh4IA-PrCl	0,002	0,018	0,058
Eh4MI-PrCl	0	0,01	0
D3IA-PrCl	0,002	0	0
D3MI-PrCl	0,002	0,045	0,018
D3EI-PrCl	0,002	0,126	0,058
D4MI-PrCl	0,005	0	0

Współekstrakcja jonów H⁺ w trakcie ekstrakcji Pt(IV) jest zazwyczaj niekorzystnym zjawiskiem, ponieważ może wpłynąć na zmniejszenie wydajności ekstrakcji PGM. Najwięcej H⁺ współekstrahuje się z 3 M HCl do fazy organicznej zawierającej Eh3MI-PrCl. Porównując wyniki wydajności ekstrakcji Pt(IV) (0,0011 M w fazie organicznej) (tabela 34) z wartościami stężenia H⁺ (0,116 M w fazie organicznej),

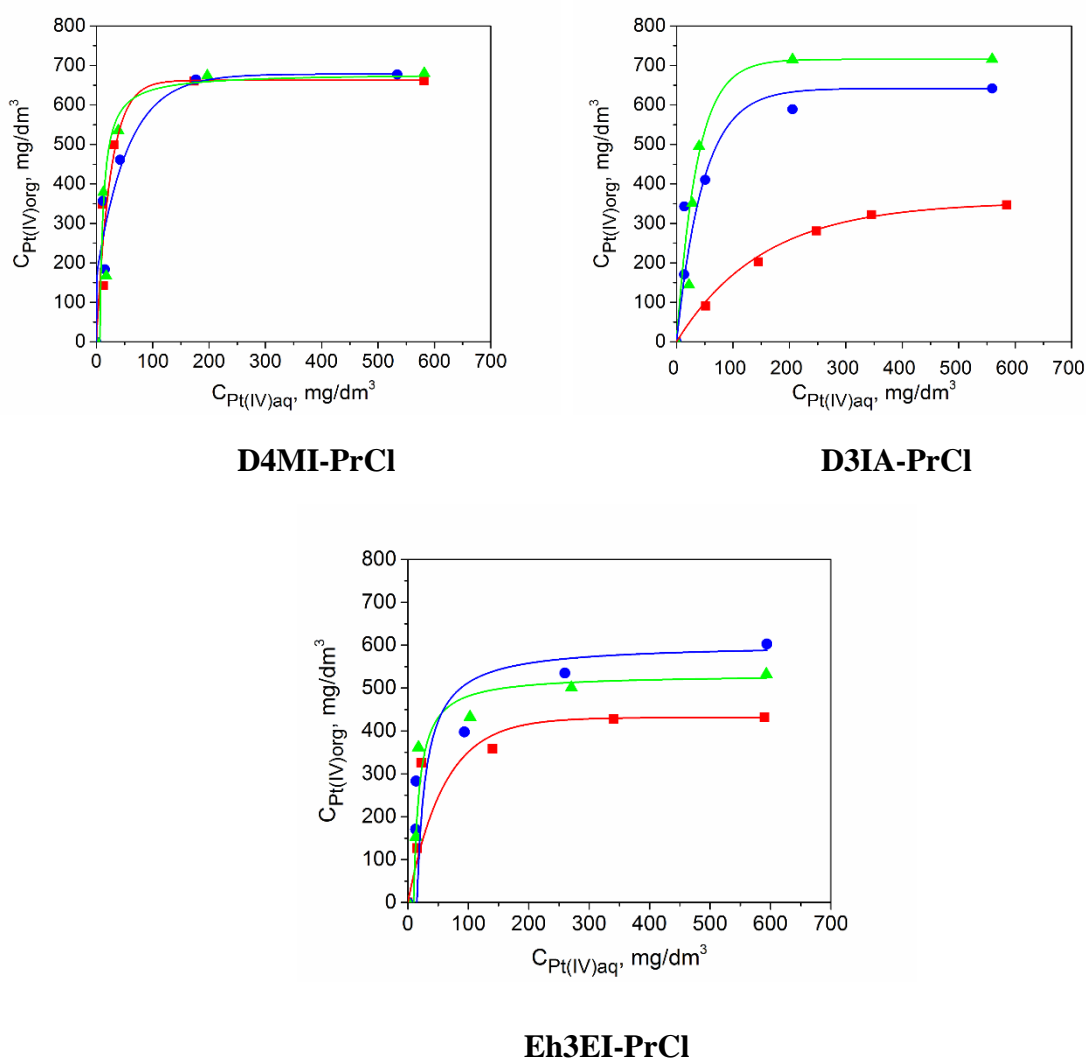
współekstrakcja H^+ mogła spowodować obniżenie wydajności ekstrakcji Pt(IV) z 3 M HCl, co mogło mieć wpływ na zmniejszenie wydajności wraz ze zwiększeniem kwasowości roztworu. Znaczną współekstrakcję H^+ z 1 M HCl widać również do fazy organicznej zawierającej D3EI-PrCl, jednak wydajność ekstrakcji Pt(IV) w tym przypadku była bliska 100% (co odpowiada 0,0024 M Pt(IV)). Współekstrakcja H^+ wydaje się nie mieć decydującego wpływu na obniżenie wydajności ekstrakcji Pt(IV) za pomocą badanych ekstrahentów. Wyniki współekstrakcji H^+ z roztworów Pd(II) do fazy organicznej, zawierającej badane ekstrahenty przedstawiono w tabeli 35.

Tabela 35. Stężenie H^+ w fazie organicznej po ekstrakcji Pd(II) za pomocą 0,005 M ekstrahenta z roztworów wodnych zawierających 0,1, 1 i 3 M HCl (W/O = 1)

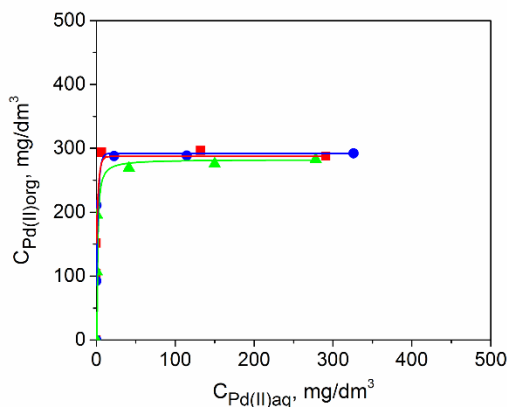
Ekstrahent	Stężenie H^+ w fazie organicznej po ekstrakcji Pd(II), M		
	0,1 M HCl	1 M HCl	3 M HCl
Eh3IA-PrCl	0	0	0,051
Eh3MI-PrCl	0,003	0,046	0,095
Eh3EI-PrCl	0	0,002	0
Eh4IA-PrCl	0,006	0,017	0,017
Eh4MI-PrCl	0	0,006	0
D3IA-PrCl	0,014	0	0,006
D3MI-PrCl	0,004	0,041	0,093
D3EI-PrCl	0,005	0,047	0,134
D4MI-PrCl	0,004	0,051	0

W większości przypadków, niezależnie od zastosowanego ekstrahenta, obserwowano współekstrakcję H^+ i Pd(II) do fazy organicznej, głównie z roztworów wyjściowych o wyższym stężeniu HCl (1 i 3 M). Współekstrakcja H^+ prawdopodobnie wpływa negatywnie na ekstrakcję Pd(II) z 3 M HCl i może to być jeden z powodów, dla których wydajność ekstrakcji Pd(II) za pomocą Eh3MI-PrCl nie przekracza 50% (co odpowiada 0,0012 M Pd(II) w fazie organicznej). Jednak należy uwzględnić, najwięcej H^+ współekstrahowało się do fazy organicznej zawierającej D3EI-PrCl, z roztworu 3 M HCl, natomiast wydajność ekstrakcji Pd(II) i Pt(IV) wynosiła 94%. Ostatecznie, współekstrakcja H^+ do badanych faz organicznych nie ma istotnego wpływu na ekstrakcję Pd(II).

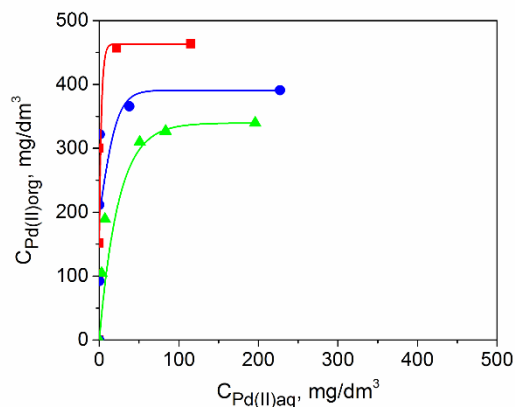
Ze względu na wydajność ekstrakcji PGM wynoszącą prawie 100%, brak problemów z separacją faz i nieznaczną współekstrakcją jonów H^+ , do dalszych badań ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z jednoskładnikowych roztworów modelowych wybrano D4MI-PrCl, Eh3EI-PrCl oraz D3IA-PrCl. Na rysunkach 33 i 34 przedstawiono izotermę ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) 0,001-0,006 M ekstrahentami D4MI-PrCl, D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl.



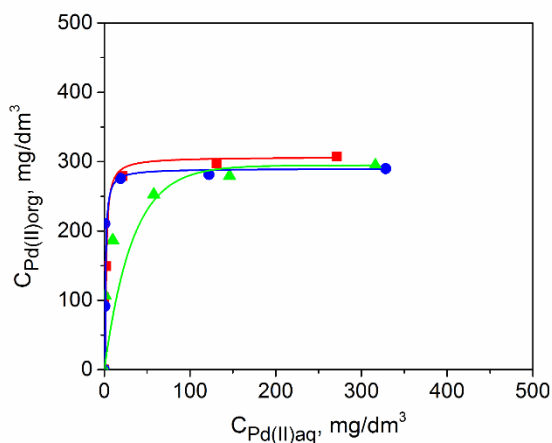
Rysunek 33. Izotermę ekstrakcji Pt(IV) z surówki zawierającej: (■) 0,1 M HCl, (●) 1 M HCl, (▲) 3 M HCl za pomocą 0,005 M ekstrahentów D4MI-PrCl, D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl (W/O = 1)



D4MI-PrCl



D3IA-PrCl



Eh3EI-PrCl

Rysunek 34. Izotermie ekstrakcji Pd(IV) z surowki zawierającej: (■) 0,1 M HCl, (●) 1 M HCl, (▲) 3 M HCl, za pomocą 0,005 M ekstrahentów D4MI-PrCl, D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl (W/O = 1)

Niezależnie od stężenia HCl w surowce, ilość jonów Pt(IV) wyekstrahowanych do fazy organicznej zawierającej D4MI-PrCl była taka sama i wynosiła około 600 mg/dm³. Ekstrahenty D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl gorzej ekstrahowały Pt(IV), poniżej 400 mg/dm³ z 0,1 M HCl. Izotermie ekstrakcji Pt(IV) potwierdzają, że większość użytych ekstrahentów pirydyniowych lepiej ekstrahuje Pt(IV) z surowki o niższym stężeniu HCl. Najwięcej Pt(IV) ekstrahowało się do fazy organicznej zawierającej D3IA-PrCl z 3 M HCl, osiągając w fazie organicznej stężenie 700 mg/dm³ Pt(IV). Ekstrakcja Pd(II) za pomocą dwóch ekstrahentów D4MI-PrCl i Eh3EI-PrCl przebiegała podobnie i osiągając maksymalnie 300 mg/dm³ Pd(II) w fazie organicznej. Izotermie ekstrakcji

Pd(II) były znacznie bardziej strome niż izotermi ekstrakcji Pt(IV), mimo że masa Pd(II) była dwukrotnie mniejsza niż dla Pt(IV). Świadczy to o tym, że równowaga między stężeniami Pd(II) w fazie organicznej i fazie wodnej zachodzi już przy niższych stężeniach ekstrahenta. Podczas ekstrakcji ekstrahentem D3IA-PrCl, widoczna jest zależność wyekstrahowania Pd(II) od stężenia HCl w surówce. Im wyższe stężenie HCl (1 lub 3 M) w roztworze wyjściowym, tym mniej Pd(II) ekstrahuje się do fazy organicznej z D3IA-PrCl (poniżej 380 mg/dm³), w porównaniu do ekstrakcji Pd(II) z roztworu 0,1 M HCl (450 mg/dm³).

W kolejnym etapie badań przeprowadzono reekstrakcję PGM z naładowanych faz organicznych za pomocą czterech roztworów reekstrahentów: 0,1 M NH₃·H₂O, 3 M HNO₃, 3 M HCl i 0,1 M tiomocznika w 0,5 M HCl (Etap 4, Rys 20). Roztwory wodne jonów metali po reekstrakcji mogą być zastosowane w kolejnym etapie obróbki m.in. strącaniu lub elektrolizie. W tabeli 36 przedstawiono wyniki obserwacji dotyczące separacji faz wodnej i organicznej po reekstrakcji Pt(IV) lub Pd(II).

Tabela 36. Separacja faz po reekstrakcji Pt(IV) lub Pd(II) z naładowanych faz organicznych: (+) efektywna reekstrakcja i dobra separacja faz, (+/-) efektywna reekstrakcja z zanikaniem emulsji w czasie, (-) tworzenie się stabilnej emulsji oraz (0) brak reekstrakcji, b/d brak danych

Ekstrahent	Reekstrahent			
	0,1 M amoniak	3 M HNO ₃	3 M HCl	0,1 M tiomocznik w 0,5 M HCl
	Pt(IV)/Pd(II)			
Eh4IA-PrCl	-/-	b/d	b/d	b/d
Eh3MI-PrCl	-/-	+/-	-/+	b/d
Eh3EI-PrCl	(+/-)/(+/-)	b/d	b/d	b/d
Eh4IA-PrCl	-/-	+0	0/+	-/-
Eh4MI-PrCl	-/-	+/-	-/+	b/d
D3IA-PrCl	(+/-)/(+/-)	b/d	b/d	b/d
D3MI-PrCl	(+/-)/(+/-)	(+/-)	-/-	b/d
D3EI-PrCl	(+/-)/(+/-)	0/0	0/0	-/-
D4MI-PrCl	(+/-)/(+/-)	b/d	b/d	b/d

W większości przypadków naładowana faza organiczna tworzyła z reekstrahentem emulsje, które zanikały zazwyczaj po 24 h. Fazy organiczne zawierające ekstrahenty pirydyniowe, mające prosty łańcuch alifatyczny w podstawniku,

rozdzielały się lepiej niż te zawierające rozgałęziony łańcuch. Pod względem rozdziału faz, najlepszym reekstrahentem Pt(IV) i Pd(II) z naładowanych faz organicznych zawierających ekstrahenty z rozgałęzioną grupą węglowodorową, okazał się być 0,1 M roztwór wodny amoniaku, pomimo trudności w rozdzieleniu obu faz od razu po przeprowadzonej reekstrakcji. W przypadku ekstrahentów pirydyniowych, zawierających podstawnik z długim nierozgałęzionym łańcuchem alifatycznym, najszybszy rozdział faz uzyskano po reekstrakcji Pt(IV) 3 M HNO₃. W tabeli 37 przedstawiono wydajności reekstrakcji Pt(IV) z wybranych, naładowanych faz organicznych, roztworami 3 M HNO₃ i 0,1 M NH₃·H₂O.

Tabela 37. Wydajność reekstrakcji Pt(IV) różnymi reekstrahentami, z naładowanej fazy organicznej po ekstrakcji Pt(IV) z roztworów jednoskładnikowych (O/W = 1)

Stężenie HCl w surówkach przed ekstrakcją, M	Ekstrahent	Pt(IV) w f. org. po ekstrakcji, mg/dm ³	Reekstrahent	Pt(IV) w f. w. po reekstrakcji, mg/dm ³	Wydajność R, %
0,1	Eh4IA-PrCl	356	3 M HNO ₃	43	12
1		276		17	6
3		192		10	5
0,1	D3EI-PrCl	539	0,1 M NH ₃ ·H ₂ O	100	19
1		530		111	21
3		525		149	28
0,1	D4MI-PrCl	547		8	1
1		516		3	1
3		564		46	8
0,1	D3IA-PrCl	547		0	0
1		516		5	1
3		564		0	0
0,1	Eh3EI-PrCl	547		0	0
1		516		0	0
3		564		0	0

Reekstrakcja Pt(IV) roztworem 3 M HNO₃ jest nieskuteczna i wynosi poniżej 12%. Podczas reekstrakcji Pt(IV) za pomocą 0,1 M NH₃·H₂O z naładowanej fazy organicznej zawierającej D3EI-PrCl uzyskano 28% Pt(IV), co odpowiada stężeniu jonów tego metalu w fazie wodnej po reekstrakcji 150 mg/dm³. Przeprowadzono również

reekstrakcję Pd(II) z naładowanych faz organicznych roztworami 3 M HCl i 0,1 M NH₃·H₂O (tabela 37). Stężenia Pd(II) w naładowanych fazach organicznych przed reekstrakcją podano w tabeli 38.

Tabela 38. Wydajność reekstrakcji Pd(II) różnymi reekstrahentami z naładowanej fazy organicznej, po ekstrakcji z roztworów jednoskładnikowych (O/W = 1)

Stężenie HCl w surówkach przed ekstrakcją, M	Ekstrahent	Pd(II) w f. org. po ekstrakcji, mg/dm ³	Reekstrahent	Pd(II) w f. w. po reekstrakcji, mg/dm ³	Wydajność R, %
0,1	Eh4IA-PrCl	220	3 M HCl	17	8
1		232		29	17
3		216		28	27
0,1	D3EI-PrCl	280	0,1 M NH ₃ ·H ₂ O	266	95
1		275		248	90
3		280		241	86
0,1	D4MI-PrCl	272		b/d	b/d
1		266		197	74
3		267		b/d	b/d
0,1	D3IA-PrCl	272		b/d	b/d
1		266		261	98
3		267		b/d	b/d
0,1	Eh3EI-PrCl	272		141	52
1		266		214	80
3		262		262	100

Największą skuteczność w jednym etapie reekstrakcji Pd(II), powyżej 70%, uzyskano za pomocą roztworu 0,1 M amoniaku, z faz organicznych zawierających D3EI-PrCl, D4MI-PrCl i D3IA-PrCl. Niestety, w wyniku reekstrakcji roztworem amoniaku wszystkie trzy fazy organiczne z fazami wodnymi wytworzyły niestabilne emulsje uniemożliwiające rozdzielenie obu faz tego samego dnia. Jednak ze względu na wysoką wydajność reekstrakcji Pd(II) jako skuteczny reekstrahent z naładowanych faz organicznych, zawierających Pt(IV) i Pd(II), wybrano 0,1 M roztwór wodny amoniaku.

V.3.2. Dwuskładnikowe roztwory modelowe

Wybrane ekstrahenty (D4MI-PrCl, D3IA-PrCl, Eh3EI-PrCl) zastosowano w ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z roztworów dwuskładnikowych, żeby określić współczynnik

separacji jonów tych metali. W tabeli 39 przedstawiono wyniki wydajności ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z 0,1, 1, 3 M HCl.

Tabela 39. Wydajności ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z dwuskładnikowych roztworów modelowych zawierających 0,1, 1 lub 3 M HCl (faza organiczna: 0,005 M D4MI-PrCl, D3IA-PrCl lub Eh3EI-PrCl, W/O = 1).

Ekstrahent	$E_{Pt(IV)/Pd(II)}, \%$		
	0,1 M HCl	1 M HCl	3 M HCl
D4MI-PrCl	98/100	97/100	96/99
D3IA-PrCl	56/100	96/100	93/100
Eh3EI-PrCl	69/99	96/97	97/90

Wydajność ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II), stosując D3IA-PrCl, wynosiła powyżej 93%, zarówno dla Pt(IV), jak i Pd(II). Zastosowanie D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl, jako ekstrahentów jonów PGM z roztworów wyjściowych, zawierających 0,1 M HCl, spowodowało częściowe oddzielenie Pt(IV) od Pd(II). Zmniejszona wydajność ekstrakcji Pt(IV) jest porównywalna z wynikami otrzymanymi w przypadku ekstrakcji Pt(IV) z jednoskładnikowych roztworów. W tabeli 40 przedstawiono wartości współczynnika separacji Pt(IV) od Pd(II) z dwuskładnikowych roztworów modelowych.

Tabela 40. Współczynnik separacji Pt(IV) od Pd(II) z dwuskładnikowych roztworów modelowych zawierających 0,1, 1 lub 3 M HCl (faza organiczna: 0,005 M D4MI-PrCl, D3IA-PrCl lub Eh3EI-PrCl, W/O = 1)

Ekstrahent	$S_{Pt(IV)/Pd(II)}, \%$		
	0,1 M HCl	1 M HCl	3 M HCl
D4MI-PrCl	∞	27,95	5,67
D3IA-PrCl	∞	∞	∞
Eh3EI-PrCl	4,36	1,22	0,31

W większości przypadków różnica w ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z zastosowaniem każdej z czwartorzędowych soli pirydyniowych jest zbyt mała, żeby można było zastosować te ekstrahenty do separacji jonów obu metali.

W dalszych badaniach reekstrakcji skupiono się na wybranych ekstrahentach D4MI-PrCl, D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl (tabela 41).

Tabela 41. Wydajność reekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) różnymi reekstrahentami, z naładowanych faz organicznych po ekstrakcji PGM z roztworów dwuskładnikowych (O/W =1)

Stężenie HCl w surówkach przed ekstrakcją, M	Ekstrahent	Pt(IV)/Pd(II) w f. org. po ekstrakcji, mg/dm ³	Reekstrahent	Pt(IV)/Pd(II) w f. wodnej po reekstrakcji, mg/dm ³	Wydajność Pt(IV)/Pd(II) R, %
0,1	D4MI-PrCl	142/211	0,1 M NH₃·H₂O	14/57	10/27
1		197/149		12/74	6/50
3		206/154		42/26	20/17
0,1	D3IA-PrCl	81/211		6/111	7/53
1		195/149		4/109	2/73
3		199/155		7/95	4/62
0,1	Eh3EI-PrCl	198/143		107/115	54/80
1		194/144		119/100	62/70
3		206/138		85/112	41/81

Zastosowanie 0,1 M roztworu amoniaku jako fazy reekstrahującej Pt(IV) i Pd(II) z naładowanej fazy organicznej zawierającej D3IA-PrCl, pozwoliło na rozdzielenie Pd(II) od Pt(IV). Wydajność reekstrakcji Pt(IV) z wszystkich naładowanych faz organicznych D4MI-PrCl i D3IA-PrCl wynosiła poniżej 10%, natomiast wydajność reekstrakcji Pd(II) przekroczyła 50% w przypadku D3IA-PrCl. Z naładowanej fazy organicznej, zawierającej Eh3EI-PrCl, zreekstrahowano 62% Pt(IV) i 70% Pd(II), co odpowiada 120 i 100 mg/dm³ Pt(IV) i Pd(II) w roztworze 0,1 M NH₃·H₂O po reekstrakcji. 0,1 M roztwór NH₃·H₂O okazał się najmniej skutecznym reekstrahentem Pd(II) z naładowanej fazy organicznej zawierającej D3IA-PrCl lub Eh3EI-PrCl. Zarówno wydajność reekstrakcji Pt(IV), jak i Pd(II), z D4MI-PrCl wyniosła poniżej 50% i w konsekwencji pozwoliła uzyskać 42 i 26 mg/dm³ Pt(IV) i Pd(II) w reekstrahencie.

V.3.3. Roztwory rzeczywiste

Ze względu na wysoką wydajność ekstrakcji Pt(IV) i/lub Pd(II) z roztworów modelowych, czwartorzędowe sole pirydyniowe są na tyle obiecującymi ekstrahentami, że zostały wykorzystane podczas ekstrakcji PGM z roztworów rzeczywistych. Dodatkowo jako ekstrahent zastosowano także czwartorzędową sól fosfoniową (chlorek

triheksylo(tetradecylo)fosfoniowy, Cyphos IL101). Cyphos IL 101 wybrano na podstawie wyników badań nad zastosowaniem czwartorzędowych soli fosfoniowych do ekstrakcji PGM z roztworów modelowych [89] wcześniej prowadzonych w zespole prof. Magdaleny Regel-Rosockiej.

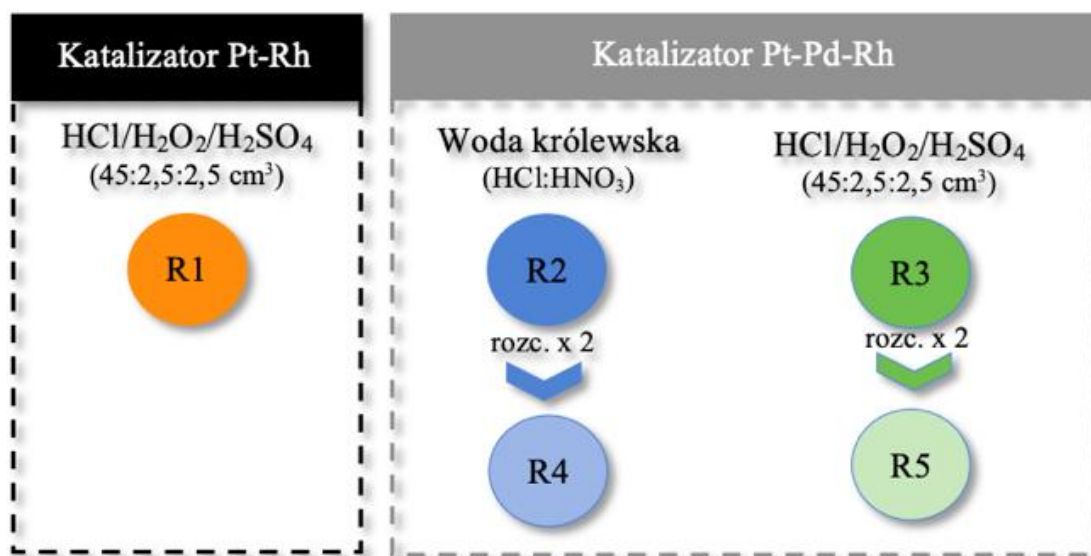
W związku z tym porównano możliwości wyekstrahowania PGM z roztworów rzeczywistych powstałych po ługowaniu PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych (Pt-Rh i Pt-Pd-Rh) za pomocą czwartorzędowych soli pirydyniowych i fosfoniowych. W tabeli 42 przedstawiono skład roztworów rzeczywistych, użytych do badań ekstrakcji jonów metali, w tym PGM.

Tabela 42. Stężenie jonów metali w roztworach rzeczywistych po ich wyługowaniu ze zużytych katalizatorów samochodowych

Pierwiastek	Stężenie jonów metali w roztworze rzeczywistym, mg/dm ³				
	R1	R2	R3	R4	R5
Pt(IV)	20,4	18,9	19,4	10,4	11,3
Pd(II)	-	8,0	7,4	4,0	3,7
Rh(III)	2,0	2,6	3,2	1,3	1,6
Al(III)	98,8	1921	1999	1101	1014
Jony Fe	2,0	215,0	280,8	107,8	130,6
Mg(II)	25,2	441,4	330,2	191,9	148,7
Cu(II)	0,6	16,2	18,3	8,9	9,4
Zn(II)	0,7	14,1	15,5	7,0	7,4
Ni(II)	-	9,6	9,8	5,2	4,5
H ⁺ , M	5,68	6,69	8,35	3,89	4,38

W badaniach zastosowano pięć różnych roztworów po ługowaniu metali ze zużytych katalizatorów samochodowych. Roztwór R1 otrzymano po ługowaniu metali mieszaniną HCl/H₂O₂/H₂SO₄ (stosunek: 45:2,5:2,5 cm³) z katalizatora Pt-Rh. Roztwory R1, R4 i R5 rozcieńczono dwukrotnie przed ekstrakcją, w celu obniżenia kwasowości roztworów. Roztwory R2-R5 otrzymano po ługowaniu jonów metali z mieszaniny różnych katalizatorów (obecność Pt-Pd-Rh). Roztwór R2 powstał w wyniku ługowania metali wodą królewską, natomiast R4 był dwukrotnie rozcieńczonym roztworem R2. Roztwór R3 to roztwór po ługowaniu metali mieszaniną HCl/H₂O₂/H₂SO₄, natomiast R5

to roztwór R3 rozcieńczony dwukrotnie. Schemat oznaczeń roztworów ługujących przedstawiono na rysunku 35.



Rysunek 35. Schemat oznaczeń roztworów ługujących

Badania ekstrakcji jonów metali z rzeczywistych roztworów po ługowaniu katalizatorów samochodowych koncentrowały się na sprawdzeniu możliwości zastosowania zsyntetyzowanych, nowych ekstrahentów pirydyniowych w rzeczywistych układach. Roztwory rzeczywiste, zastosowane do ekstrakcji ciecz-ciecz, zawierały różne ilości wyługowanych metali i jonów H⁺, co mogło wpływać na wydajność ekstrakcji i rozdział faz. Wydajności ekstrakcji jonów metali z roztworów R1-R5 za pomocą różnych ekstrahentów przedstawiono w tabeli 43.

Tabela 43. Wydajności ekstrakcji jonów metali z roztworów R1-R5 za pomocą 0,005 M D4MI-PrCl, D3IA-PrCl, Eh3EI-PrCl lub Cyphos IL 101 (W/O = 1)

Roztwór rzeczywisty	E, %						
	Pt(IV)	Pd(II)	Jony Fe	Al(III)	Mg(II)	Cu(II)	Zn(II)
D4MI-PrCl							
R1	83	-	100	6	0	0	0
R2	0	0	43	6	91	0	0
R3	15	0	65	10	90	0	8
R4	10	0	6	13	90	0	0
R5	70	0	0	5	89	0	58
D3IA-PrCl							
R1	1	-	0	4	0	0	27
R2	21	0	9	2	92	0	2
R3	14	0	11	11	90	0	10
R4	0	80	0	10	90	0	2
R5	4	44	0	8	87	2	9
Eh3EI-PrCl							
R1	49	-	100	9	8	0	4
R2	0	0	49	0	59	0	0
R3	8	0	65	4	47	2	12
R4	26	9	10	11	37	1	7
R5	67	96	47	0	41	0	33
Cyphos IL 101							
R1	87	-	100	0	5	10	66
R5	88	100	85	0	1	54	95

Żaden z zastosowanych ekstrahentów nie ekstrahował Rh(III), co wynika z trwałości uwodnionych chlorokompleksów Rh(III) w fazie wodnej, które utrudniają ich ekstrakcję do fazy organicznej, która ma charakter hydrofobowy. Dodatkowo wzrost stężenia HCl w roztworze wyjściowym negatywnie wpłynął na wydajność ekstrakcji Rh(III) [206]. Separacja faz po ekstrakcji PGM czwartorzędowymi solami

pirydyniowymi trwa znacznie dłużej niż po ekstrakcji PGM czwartorzędową solą fosfoniową. Najlepsze wyniki ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z roztworu R1 i R5, powyżej 87%, uzyskano za pomocą ekstrahenta Cyphos IL 101. Badania ekstrakcji fosfoniowymi ekstrahentami, wcześniej przeprowadzone w zespole, wykazały, że PGM nie są ekstrahowane z roztworów rzeczywistych zawierających wodę królewską [96]. Brak ekstrakcji PGM stwierdzono również w większości przypadków użytych ekstrahentów pirydyniowych; wydajność ekstrakcji Pt(IV) z R2 i R4 nie przekroczyła 25%. Jedynie D3IA-PrCl wyekstrahował Pd(II) z roztworu R4 wydajnością 80%. Duża kwasowość roztworów R2 i R3 ($> 6 \text{ M H}^+$) nie sprzyjała ekstrakcji PGM ($E_{\text{Pt(IV)}} < 20\%$ i $E_{\text{Pd(II)}} = 0\%$) pirydyniowymi, co sugeruje, że zbyt duże stężenie jonów H^+ i Cl^- w roztworze wyjściowym negatywnie wpływa na wydajność ekstrakcji ze względu na współekstrakcję jonów H^+ . Jedynie w przypadku jonów Fe i Mg(II) wzrost stężenia jonów H^+ w roztworach wyjściowych miał pozytywny wpływ na ekstrakcję jonów tych metali. Sole pirydyniowe niezależnie od zastosowanego roztworu wyjściowego były nieskuteczne w ekstrakcji Al(III) i Cu(II), a wydajność ekstrakcji obu jonów była poniżej 15%.

Spośród badanych czwartorzędowych soli pirydyniowych, najbardziej skutecznym ekstrahentem PGM okazał się chlorek Eh3EI-PrCl. Wydajność ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z rozcieńczonej dwukrotnie mieszaniny HCl/H₂O₂/H₂SO₄ (R5) tym ekstrahentem wyniosła odpowiednio 70 i 96%. Również ponad 70% Pt(IV) wyekstrahowano z mieszaniny HCl/H₂O₂/H₂SO₄ (R5) przy użyciu 0,005 M D4MI-PrCl. Warto zauważyć, że D4MI-PrCl nie ekstrahuje Pd(II) z żadnego roztworu po ługowaniu, dlatego może być stosowany do oddzielania Pt(IV) od Pd(II) z rzeczywistych roztworów. Pd(II) skutecznie ekstrahowano związkami, zawierającymi jako podstawnik dodatkową grupę aminową (D3IA-PrCl), a stężenie H^+ w roztworze rzeczywistym miało istotny wpływ na efektywność ekstrakcji PGM. W tabelach 44 i 45 przedstawiono współczynniki separacji Pt(IV) lub Pd(II) wobec innych metali obecnych w surówce.

Tabela 44. Współczynniki separacji Pt(IV) wobec pozostałych jonów metali nieszlachetnych, ekstrahowanych z roztworów R1-R5 za pomocą 0,005 M D4MI-PrCl, D3IA-PrCl, Eh3EI-PrCl lub Cyphos IL 101 (W/O = 1)

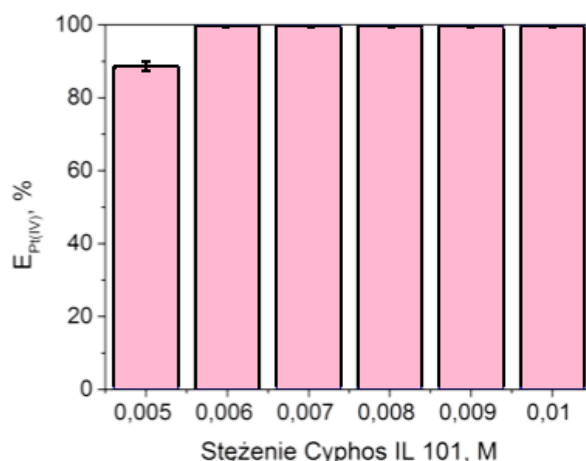
Roztwór rzeczywisty	$S_{Pt(IV)/M}$					
	Pd(II)	Jony Fe	Al(III)	Mg(II)	Cu(II)	Zn(II)
D4MI-PrCl						
R1	-	0	70,0	-	-	-
R3	-	0,1	1,5	0,02	-	2,0
R4	-	1,8	0,7	0,01	-	-
R5	-	-	-	0,2	-	1,6
D3IA-PrCl						
R1	-	-	0,34	-	-	0,03
R2	-	2,7	-	0,02	-	-
R3	-	1,3	1,3	0,02	-	1,4
R5	0,05	-	0,4	0,01	-	0,3
Eh3EI-PrCl						
R1	-	0	9,9	10,8	-	24,9
R3	-	0,05	2,0	0,1	4,0	0,65
R4	3,6	3,0	2,9	0,6	24,2	4,3
R5	0,08	2,2	-	2,8	-	4,0
Cyphos IL 101						
R1	-	0	-	-	176,2	14,9
R5	0	0	-	-	186,3	23,1

Tabela 45. Współczynniki separacji Pd(II) wobec pozostałych jonów metali nieszlachetnych, ekstrahowanych z roztworów R1-R5 za pomocą 0,005 M D4MI-PrCl, D3IA-PrCl, Eh3EI-PrCl lub Cyphos IL 101 (W/O = 1)

Roztwór rzeczywisty	$S_{Pd(II)/M}$					
	Pt(IV)	Jony Fe	Al(III)	Mg(II)	Cu(II)	Zn(II)
D3IA-PrCl						
R4	-	-	35,7	0,44	-	-
R5	21,3	-	8,8	0,1	-	8,0
Eh3EI-PrCl						
R4	0,3	0,8	0,8	0,1	6,7	1,2
R5	12,9	28,5	-	36,6	-	52,7
Cyphos IL 101						
R5	0	0	-	0	156,2	17,6

Ze względu na brak Pd(II) w roztworze R1 oraz w fazach organicznych po ekstrakcji Pd(II) z surówek R2 i R3, wyniki współczynnika separacji Pd(II) od innych metali nie został policzony. Jak wcześniej wspomniano, sól D4MI-PrCl nie ekstrahuje Pd(II) z żadnego roztworu po ługowaniu, więc może być użyta do rozdzielania Pt(IV) od Pd(II). Największe wartości współczynnika separacji Pt(IV) wobec Cu(II) uzyskano przy zastosowaniu Cyphos IL 101 w ekstrakcji z roztworu rzeczywistego R1 i R5. W przypadku ekstrakcji Pd(II), najbardziej skutecznie można odseparować go od Cu(II) ($S_{Pd(II)/Cu(II)} = 156,2$) z rozcieńczonej mieszaniny HCl/H₂O₂/H₂SO₄ (R5) z zastosowaniem Cyphos IL 101 oraz od jonów Fe i Mg(II) ($S_{Pd(II)/jony\ Fe} = 28,5$ i $S_{Pd(II)/Mg(II)} = 36,6$) z roztworu R5 za pomocą ekstrahenta Eh3EI-PrCl.

Wydajność ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) za pomocą soli pirydyniowych jest dość niska, a separacja faz przebiega wolno (24 h); z tego powodu nie mogą zostać one użyte do ekstrakcji PGM z roztworów rzeczywistych. Ze względu na łatwość separacji faz po ekstrakcji oraz wysokie wydajności ekstrakcji zarówno Pt(IV), jak i Pd(II), Cyphos IL 101 został wybrany do dalszych badań jako najlepszy ekstrahent PGM spośród wszystkich badanych cieczy jonowych w niniejszej pracy. Na rysunku 36 przedstawiono wpływ stężenia ekstrahenta Cyphos IL 101 na wydajność ekstrakcji Pt(IV).



Rysunek 36. Wpływ stężenia ekstrahenta Cyphos IL 101 na wydajność ekstrakcji Pt(IV) z roztworu R1 (W/O = 1)

Wzrost stężenia ekstrahenta z 0,005 do 0,006 M spowodował poprawę ekstrakcji Pt(IV) o 14 punktów procentowych, co odpowiada obecności $1,0 \cdot 10^{-4}$ M ($20,4 \text{ mg/dm}^3$) Pt(IV) w fazie organicznej. Dalszy wzrost stężenia ekstrahenta nie spowodował wzrostu wydajności ekstrakcji Pt(IV), jednak wraz ze wzrostem stężenia Cyphos IL 101 powyżej 0,005 M odnotowano wzrost wydajności ekstrakcji Zn(II) i Cu(II) do 100%, co odpowiada obecności $1,0 \cdot 10^{-5}$ i $9,5 \cdot 10^{-6}$ M ($0,7$ i $0,6 \text{ mg/dm}^3$) jonów tych metali w fazie organicznej. W związku z tym stwierdzono, że stężenie 0,006 M Cyphos IL 101 jest najbardziej korzystne. W wyniku ekstrakcji PGM w stosunku W/O = 1, stężenie Pt(IV) w fazie organicznej jest niewielkie ($17,7 \text{ mg/dm}^3$), mimo wysokiej wydajności ekstrakcji ($E_{Pt(IV)} = 87\%$). Chcąc wzbogacić fazę organiczną w jony Pt(IV), przeprowadzono szereg ekstrakcji przy różnych stosunkach objętościowych W/O (tabela 46).

Tabela 46. Wpływ stosunku W/O na wydajność ekstrakcji jonów metali z roztworu R1 za pomocą 0,005 M Cyphos IL 101 oraz na stężenie jonów metali w fazie organicznej po ekstrakcji

Jon metalu	Stosunek faz W/O				
	0,5	1	2	3	6
	E, %				
Pt(IV)	94	87	87	85	84
Jony Fe	100	100	100	100	100
Mg(II)	8	5	3	3	3
Zn(II)	80	66	67	67	60
Cu(II)	15	10	10	9	8
	Stężenie jonów metali w fazie organicznej po ekstrakcji, mg/dm ³				
Pt(IV)	19,1	17,7	35,4	51,9	102,6
Jony Fe	2,0	2,0	4,0	6,0	12,0
Mg(II)	2,0	1,2	1,4	2,1	4,2
Zn(II)	0,6	0,5	1	1,5	2,4
Cu(II)	0,1	0,1	0,2	0,3	0,6

Zastosowanie nadmiaru fazy organicznej wobec fazy wodnej (surówki) spowodowało wzrost wydajności ekstrakcji Pt(IV) ($E_{Pt(IV)}$ powyżej 90%) w wyniku większej dostępności ekstrahenta. Zwiększenie stosunku faz W/O spowodowało nieznaczny spadek wydajności ekstrakcji Pt(IV) z 95% (W/O = 0,5) do 84% w stosunku W/O równym 6. Jednak zastosowanie zwiększonego stosunku faz W/O wpłynęło na wzbogacenie fazy organicznej w Pt(IV), a stężenie wzrosło do 100 mg/dm³ (W/O=6). Bez względu na zastosowany stosunek faz, jony Fe zawsze ekstrahowały się w 100%. W fazie organicznej naładowanej przy W/O = 6 najwięcej było Pt(IV) > jonów Fe > Mg(II) > Zn(II) > Cu(II).

Na podstawie wyników badań reekstrakcji PGM z faz organicznych, naładowanych w wyniku ekstrakcji PGM z roztworów modelowych (tabele 36-38) 0,1 M roztwór amoniaku wybrano jako najbardziej skuteczny reekstrahent Pt(IV). W tabeli 47 przedstawiono wyniki wydajności reekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) oraz jonów metali nieszlachetnych z naładowanych faz organicznych zawierających czwartorzędowe sole pirydyniowe.

Tabela 47. Wydajność reekstrakcji jonów metali 0,1 M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ z naładowanej fazy organicznej po ekstrakcji z roztworów rzeczywistych (O/W =1)

Roztwór rzeczywisty	Wydajność reekstrakcji R, %				
	Pt(IV)	Pd(II)	Jony Fe	Al(III)	Mg(II)
D4MI-PrCl					
R1	23	-	-	-	-
R3	100	-	0,3	-	0,1
R4	100	-	-	-	0,2
R5	50	-	-	-	-
D3IA-PrCl					
R2	82	-	-	-	0,2
R3	90,2	-	-	-	0,3
R4	-	87	-	-	0,5
R5	100	100	-	-	0,3
Eh3EI-PrCl					
R1	85	-	-	-	14
R3	-	-	0,3	-	0,6
R4	100	100	-	-	0,6
R5	41	60	-	-	-
Cyphos IL 101					
R1	0	-	-	-	-
R5	0	0	-	-	-

0,1 M roztwór amoniaku nie reekstrahuje skutecznie Pt(IV) i Pd(II) z naładowanej fazy organicznej zawierającej Cyphos IL 101. Wydajność reekstrakcji Pt(IV) z faz organicznych zawierających D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl wodnym roztworem amoniaku osiągnęła powyżej 80%, z stężenie Pt(IV) w naładowanej fazie organicznej wyniosło 4 mg/dm³ (ekstrakcja z roztworu R2 z użyciem D3IA-PrCl) i 10 mg/dm³ (ekstrakcja z roztworu R1 z użyciem Eh3EI-PrCl). Wydajność reekstrakcji Pd(II) wodnym roztworem amoniaku osiągnęła ponad 60%; w naładowanych fazach organicznych zawierających D3IA-PrCl i Eh3EI-PrCl stężenie Pd(II) wynosiło odpowiednio 3,2 i 2,1 mg/dm³ (fazy organiczne naładowane Pd(II) w ekstrakcji z roztworu R5). Inne metale nieszlachetne nie reekstrahowały się w znaczących ilościach (poniżej 2 mg/dm³). Jednak ze względu na problemy ze skutecznym rozdzieleniem faz oraz z niską wydajnością ekstrakcji PGM z roztworów rzeczywistych za pomocą czwartorzędowych soli pirydyniowych, przy opracowaniu ostatecznego procesu hydrometalurgicznego jako ekstrahent postanowiono użyć Cyphos IL 101. W związku z tym, że roztwór amoniaku

nie reekstrahował jonów PGM z ekstrahenta Cyphos IL 101, jako reekstrahenty zastosowano roztwory kwasów, a wyniki reekstrakcji jonów metali z naładowanych faz organicznych przedstawiono w tabeli 48.

Tabela 48. Wydajność reekstrakcji jonów metali 3 M HNO₃ z naładowanej fazy organicznej zawierającej Cyphos IL 101 po ekstrakcji z roztworów rzeczywistych (O/W = 1)

Roztwór rzeczywisty	Wydajność reekstrakcji R, %						
	Pt(IV)	Pd(II)	Jony Fe	Al(III)	Mg(II)	Cu(II)	Zn(II)
3 M HNO₃							
R1	87	-	100	-	-	10	70
R5	91	100	93	-	-	28	100
3 M HCl							
R1	17	-	100	-	5	100	-
R5	15	0	100	-	4	80	-
0,1 M tiomocznik w HCl							
R1	10	-	100	-	-	30	5
R5	12	100	85	-	0,6	25	2

3 M HNO₃ okazał się najbardziej skuteczny pod względem reekstrakcji zarówno Pt(IV), jak i Pd(II). Zastosowanie jednego etapu reekstrakcji nie pozwoliło odseparować Pt(IV) od Pd(II), ponieważ kwas azotowy(V) skutecznie reekstrahował oba platynowce. 0,1 M tiomocznik w HCl był najlepszym reekstrahentem jonów Pd(II), w związku z tym w celu częściowego rozdzielania obu PGM (stężenie Pt(IV) i Pd(II) w fazie wodnej po reekstrakcji wynosiło 1,5 i 3,7 mg/dm³) zastosowano dwa etapy: roztwór tiomocznika w pierwszym etapie reekstrakcji i 3 M roztwór HNO₃ w drugim etapie. Dzięki użyciu 3 M HNO₃ skutecznie zreekstrahowano jony Pt(IV) pozostałe w naładowanej fazie organicznej po pierwszym etapie reekstrakcji. Każdy z zastosowanych reekstrahentów przetransportował z fazy organicznej, zawierającej Cyphos IL 101, znaczne ilości jonów Fe (2 mg/dm³ w przypadku ekstrakcji-reekstrakcji z roztworu R1, 95 mg/dm³ z roztworu R5).

Ważnym aspektem projektowanego procesu jest uzyskanie oczyszczonego roztworu o jak najwyższej zawartości Pt(IV) lub Pd(II), lub ich mieszaniny. W związku

z tym przeprowadzono reekstrakcję Pt(IV) wykorzystując różne stosunki objętościowe fazy organicznej do fazy reekstrahującej O/W (tabela 49).

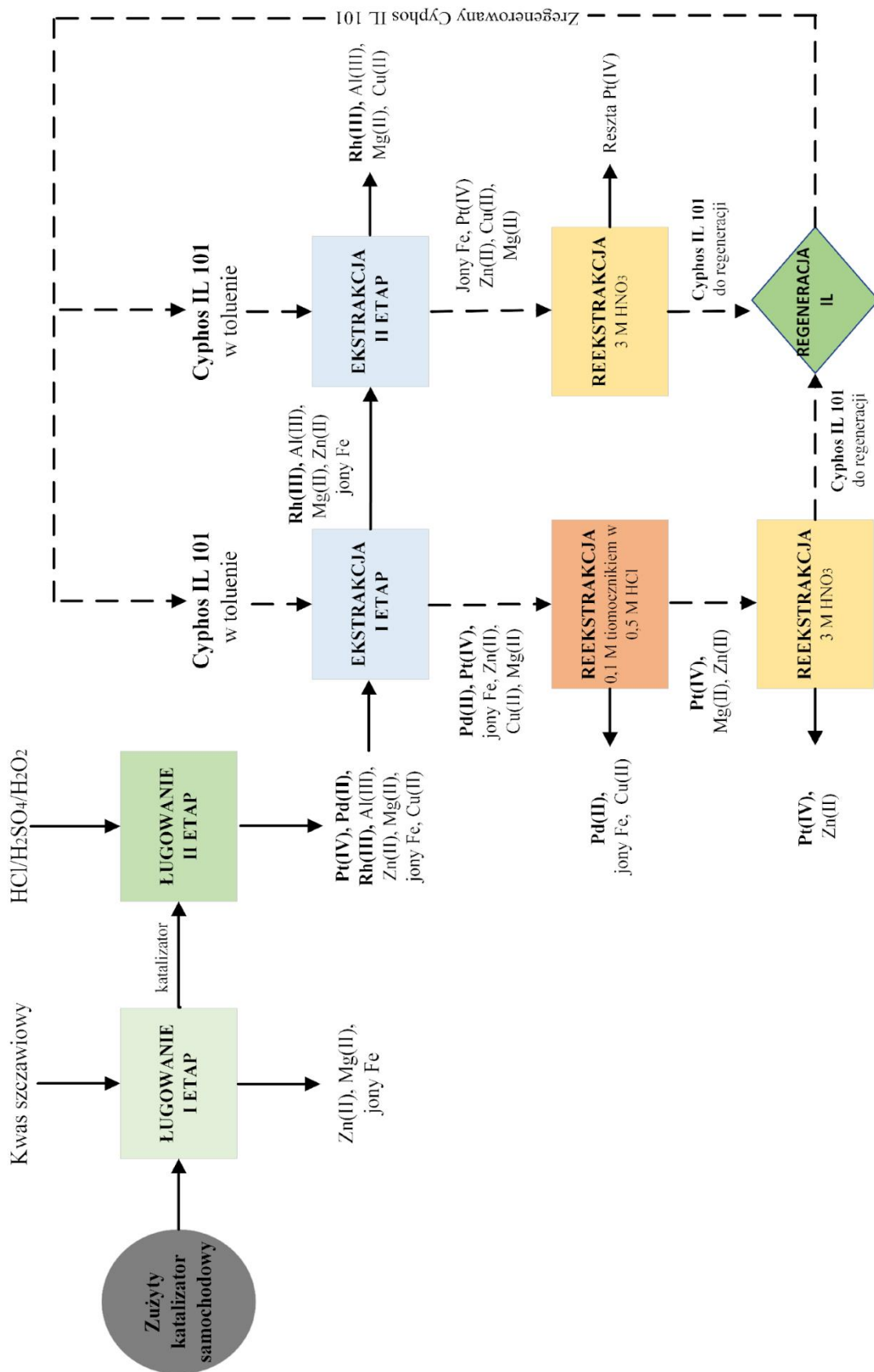
Tabela 49. Wpływ stosunku O/W na ilość (wyrażoną jako stężenie w mg/dm³) zreekstrahowanych jonów metali z naładowanej fazy organicznej, zawierającej Cyphos IL 101

Metal	Naładowana faza organiczna	Stosunek O/W				
		0,5	1	2	3	6
Pt(IV)	18	8	17	40	62	105
Jony Fe	12	6	12	20	40	65
Mg(II)	4	2	2	5	8,5	10
Zn(II)	1,5	1	1	2	4	5

Zmiana stosunku O/W spowodowała, że roztwór po reekstrakcji został wzbogacony (zateżony) w Pt(IV). Zastosowanie większej objętości fazy organicznej w stosunku do fazy wodnej (O/W = 6) pozwoliło na osiągnięcie trzynastokrotnie większego stężenia Pt(IV) (105 mg/dm³) niż przy nadmiarze reekstrahenta (8 mg/dm³). Otrzymany w ten sposób roztwór reekstrahenta można poddać kolejnemu etapowi obróbki, np. elektrolizie lub selektywnemu strącaniu metali, w celu uzyskania PGM w formie metalicznej.

V.4. Proponowany schemat odzysku metali ze zużytych katalizatorów samochodowych

Bazując na wynikach przedstawionych w poprzednich rozdziałach, zaproponowano schemat hydrometalurgicznego odzysku jonów metali, zwłaszcza metali z grupy platynowców, ze zużytych katalizatorów samochodowych (rysunek 37) [97].



Rysunek 37. Propozycja schematu hydrometalurgicznego odzysku PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych [97]

Bilans masowy i czystości Pt, Pd i Rh w proponowanym zintegrowanym procesie hydrometalurgicznym odzysku PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych przedstawiono w tabeli 50.

Tabela 50. Bilans masowy i czystości Pt, Pd i Rh w zintegrowanym procesie hydrometalurgicznym odzysku PGM

Etap procesu	Ilość*, g			Czystość**, %		
	Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
Masa przed procesem	4473	2747	679	-	-	-
I stopień ługowania	0	0	0	-	-	-
II stopień ługowania	2450	1300	101	3,6	1,9	0,15
Ekstrakcja (faza organiczna zawierająca Cyphos IL 101)	2450	1300	0	40	23	-
I stopień reekstrakcji (0,1 M tiomocznik w 0,5 M HCl)	312	1300	0	11,8	49,8	-
II stopień reekstrakcji (3 M HNO₃)	726	0	0	60,2	-	-

*ilość PGM przeliczona na 1 tonę katalizatora

**czystość obliczona na podstawie wszystkich składników, obecnych w roztworze w danym etapie

Na początku zużyty katalizator samochodowy jest ługowany dwuetapowo; najpierw roztworem kwasu szczawiowego (OA), a następnie mieszaniną HCl/H₂SO₄/H₂O₂. Kolejnym etapem procesu jest oczyszczanie i wzbogacanie w PGM roztworu po drugim stopniu ługowania przez ekstrakcję za pomocą 0,005 M Cyphosu IL 101 i dwustopniową reekstrakcję. Rafinat po drugim etapie ekstrakcji zawiera głównie Al(III) z pewną domieszką Rh(III). Al(III) można selektywnie strącać i oddzielać od Rh(III). W wyniku zaproponowanego procesu hydrometalurgicznego odzysku PGM otrzymuje się roztwór Pt(IV) w 3 M HNO₃ o czystości prawie 60%, reszta zanieczyszczeń to jony Fe oraz Zn(II) (tabela 50). Oddzielenie Pt(IV) od Pd(II) jest możliwe dzięki zastosowaniu 0,1 M tiomocznika w 0,5 M HCl w trakcie I etapu reekstrakcji. Otrzymane roztwory po reekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) można poddać dalszej obróbce, np. przez selektywną redukcję Pt(IV) lub Pd(II) do metalicznej postaci, co zostanie przedstawione w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy. Fazę organiczną po ekstrakcji i reekstrakcji

należy zregenerować za pomocą 5 M HCl, a następnie ponownie wykorzystać w procesie [89].

Odzysk i recykling PGM to ważny problem ekonomiczny i środowiskowy, ze względu na duże zapotrzebowanie na PGM i ograniczone zasoby naturalne tych metali. Obliczenia bilansu masowego wykonano na podstawie zawartości jonów metali w konkretnych objętościach roztworów, po kolejnych etapach procesu, a następnie odniesiono je do 1 tony katalizatora samochodowego.

W porównaniu z zawartością PGM w zużytych katalizatorach samochodowych, zawartość Pt, Pd i Rh w rudach wynosi odpowiednio 2-4, 2-7 i 0,2-0,5 g/tonę rudy [211]. Ilości PGM w materiałach odpadowych są nawet kilkusetkrotnie większe, niż w najbogatszej dostępnej rudzie naturalnej. Po drugim etapie ługowania i po ekstrakcji Cyphos IL 101 w roztworze znajdowało się ok. 2,5 kg Pt/1 tonę katalizatora oraz 1,3 kg Pd/1 tonę katalizatora, ale było też dużo zanieczyszczeń, takich jak Al(III), Zn(II), jony Fe i Mg(II). Po II stopniu reekstrakcji roztworem 3 M HNO₃ zawartość Pt spadła do 0,7 kg Pt/1 tonę katalizatora, ale czystość wzrosła i osiągnęła prawie 60%. Oczyszczone w ten sposób roztwory można następnie wykorzystać podczas strącenia, w celu otrzymania nowych katalizatorów.

V.5. Strącanie nanocząstek PGM-NP

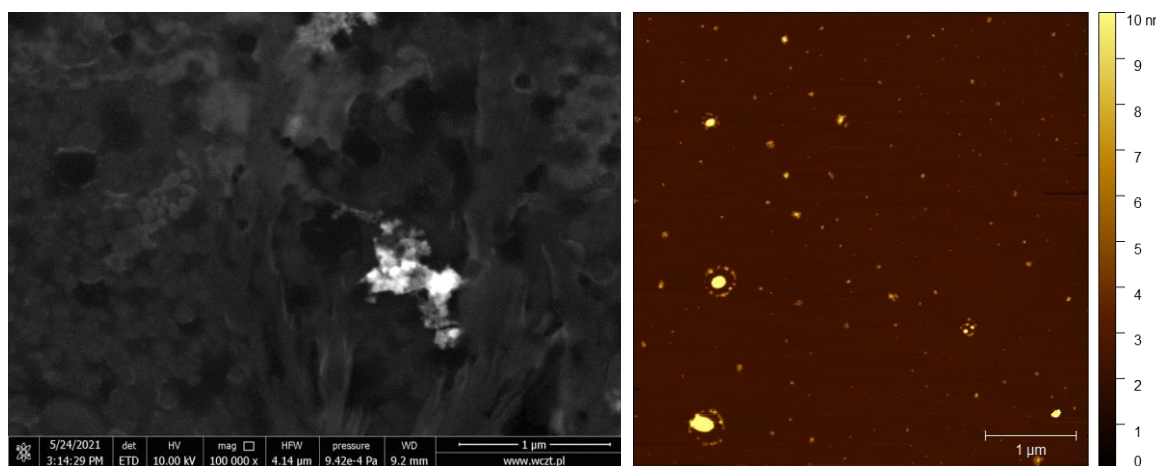
Kolejnym etapem, zaproponowanego procesu odzysku PGM, jest strącanie nanocząstek PGM, w celu wykorzystanie roztworów po hydrometalurgicznym odzysku PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych (Etap 6, rysunek 20). W kolejnych rozdziałach omówione zostanie strącanie PGM z roztworów modelowych i rzeczywistych oraz wpływ różnych parametrów na wydajność strącania jonów metali. Zostanie także zbadana aktywność katalityczna otrzymanych materiałów w reakcji redukcji 4-nitrofenolu (4-NF) do 4-aminofenolu (4-AF) oraz fotodegradacji IB.

V.5.1. Strącanie PGM z jednoskładnikowych roztworów modelowe

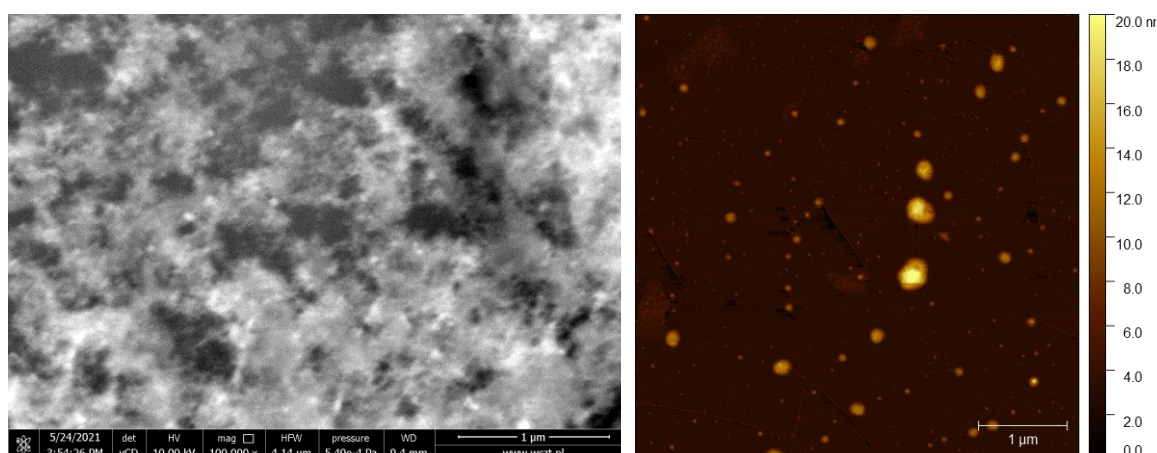
V.5.1.1. Wpływ stężenia PVP

W opublikowanej wcześniej pracy zespołu [212] przeprowadzono reakcje strącania cząstek Pd bez dodatku roztworu stabilizującego, aby określić wielkość otrzymanych w ten sposób cząstek. Zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym i obrazy 3D wybranego osadu strąconego za pomocą 4 mM roztworu HCOOH wykazały, że uzyskuje się cząstki metaliczne o rozmiarach większych od nanometrycznych (około 80 μm). Stąd, na bazie doniesień literaturowych [213-215] w celu uzyskania nanocząstek Pd-NP zmodyfikowano procedurę redukcji metali o dodatek do mieszaniny redukującej środka stabilizującego PVP.

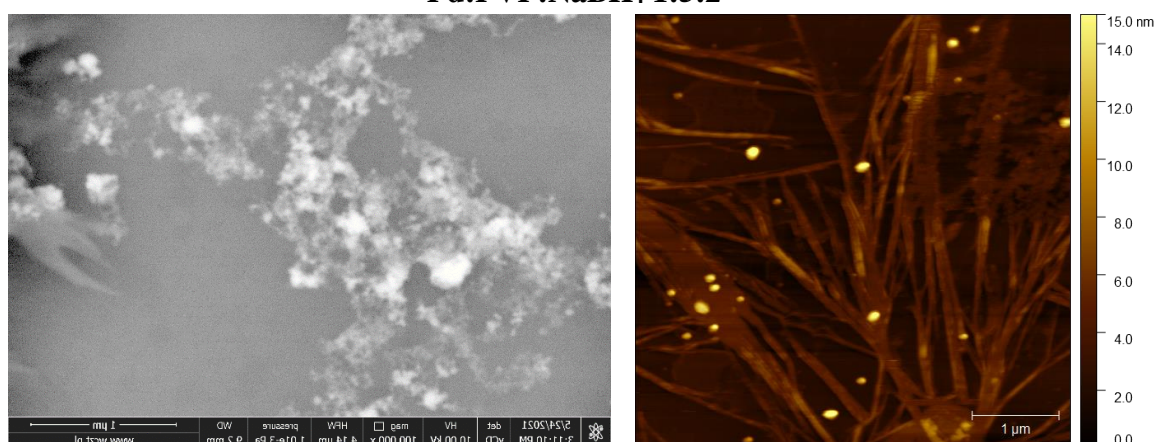
Stosunek molowy środka stabilizującego do prekursora wpływa na morfologię, strukturę i wielkość cząstek strąconego materiału. Na rysunkach 38 i 39 przedstawiono obrazy SEM i AFM wybranych osadów po redukcji roztworami NaBH_4 i AA (kwas askorbinowy), w różnym stosunku PVP do prekursora (0,0025 M PGM w 0,1 M HCl).



Pd:PVP: NaBH_4 1:1:2



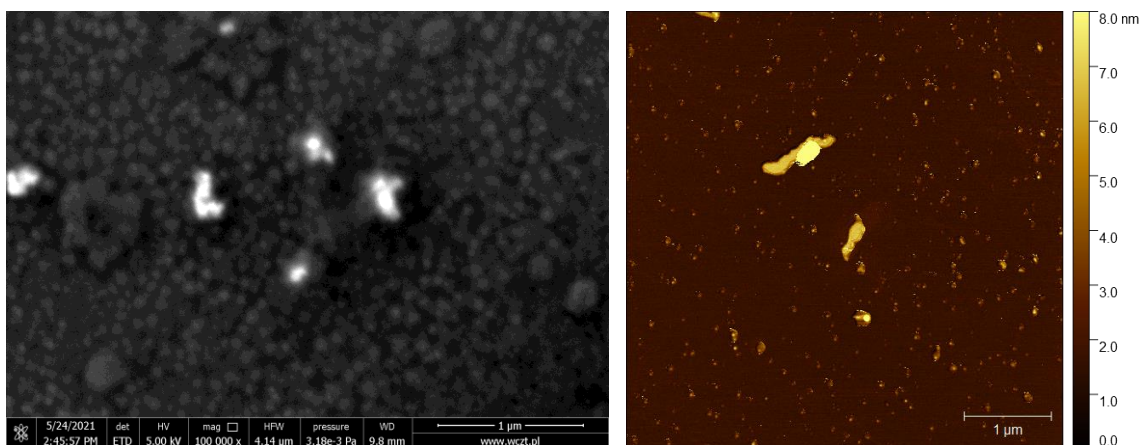
Pd:PVP:NaBH₄ 1:5:2



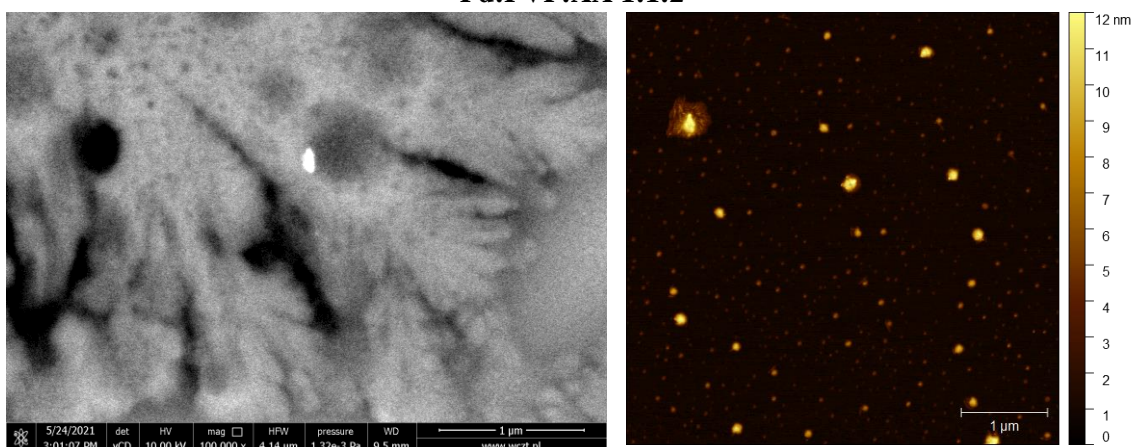
Pd:PVP:NaBH₄ 1:10:2

Rysunek 38. Obrazy SEM i AFM Pd-NP po redukcji za pomocą NaBH₄, pH 7-8 (stosunek molowy Pd(II):NaBH₄ 1:2) (stosunek molowy PVP wobec Pd(II): 1, 5 lub 10)

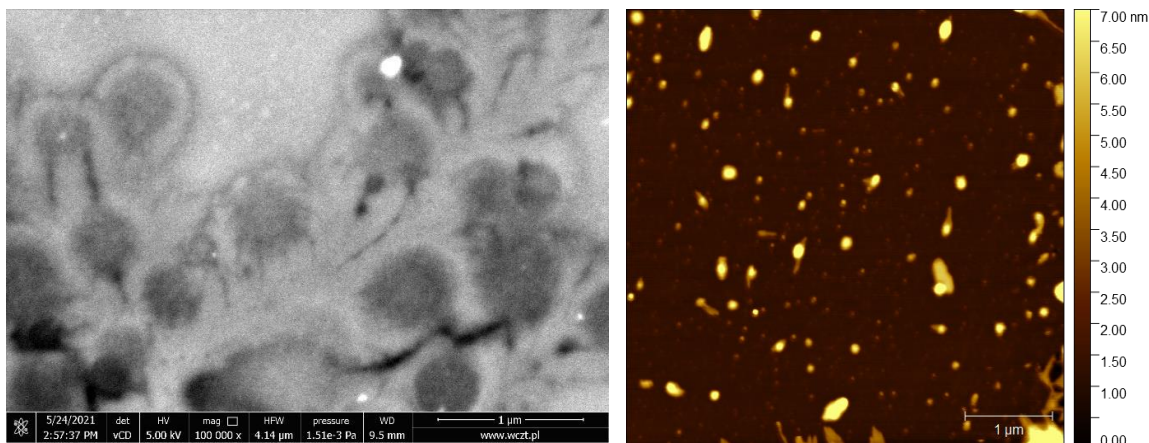
Cząstki o maksymalnym rozmiarze 8 nm, otrzymano w równomolowym stosunku PVP do PGM, a podwyższenie udziału molowego PVP do 5 lub 10 nie spowodowało zmiany wielkości cząstek. Na obrazach SEM zauważono, że otrzymane cząstki tworzą asymetryczne aglomeraty, niezależnie od ilości dodanego PVP, co oznacza, że ilość dodatku stabilizatora (PVP) nie wpłynęła na strukturę strąconych NP. We wszystkich eksperymentach wydajność strącania Pd za pomocą NaBH₄ wynosiła powyżej 90%.



Pd:PVP:AA 1:1:2



Pd:PVP:AA 1:5:2



Pd:PVP:AA 1:10:2

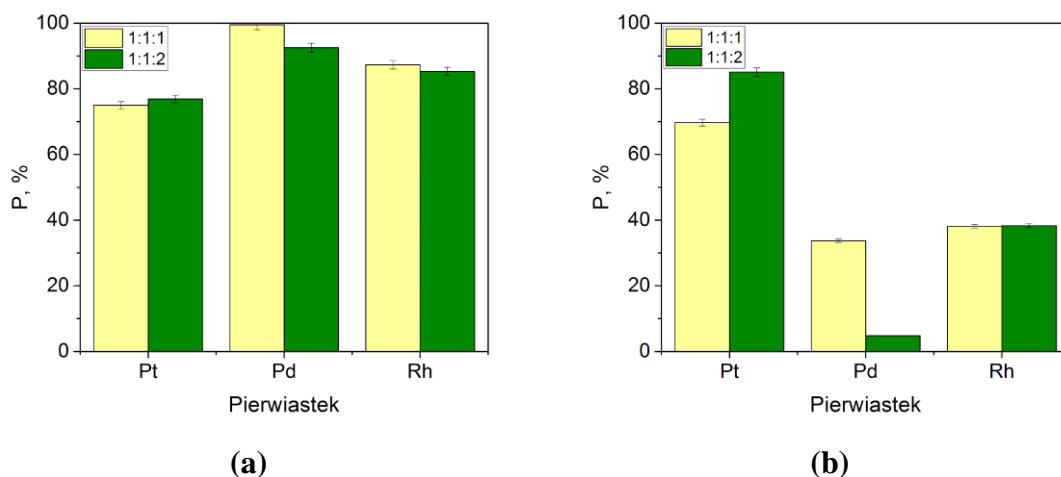
Rysunek 39. Obrazy SEM Pd-NP po redukcji za pomocą AA (Pd(II):AA 1:2) przy dodatku PVP w (a) 1, (b) 5 lub (c) 10-krotnym nadmiarze wobec PVP

Wydajność strącania Pd za pomocą AA w każdym przypadku wynosiła około 35%. Równomolowy dodatek PVP wobec Pd sprzyja powstawaniu mniejszych cząstek (8 nm) niż po zastosowaniu 5- lub 10-krotnego nadmiaru PVP (do 12 nm). Dodatkowo

w eksperymentach, w których zastosowano większą ilość PVP, na obrazach SEM widoczne są w tle łańcuchy polimeru. Zastosowanie 5- i 10-krotnego molowego nadmiaru PVP ma swoje wady, ze względu na brak możliwości łatwego rozdzielenia fazy stałej od roztworu oraz brak możliwości nawet częściowego usunięcia PVP z próbek. Natomiast zaletą użycia nadmiaru PVP jest otrzymanie dobrze zdyspergowanych NP w roztworze. Obrazy SEM i AFM próbek po strąceniu słabym (AA) i silnym (NaBH_4) reduktorem wskazują na to, że skupiska cząstek otrzymane w wyniku redukcji za pomocą NaBH_4 są bardziej asymetryczne niż po użyciu AA, a rozkład wielkości aglomeratów jest różnorodny, występują zarówno małe (10 nm), jak i o zdecydowanie większe (20 nm) nanocząstki. Pd-NP po strąceniu za pomocą AA są bardziej symetryczne i mają podobną wielkość cząstek ~ 10 nm.

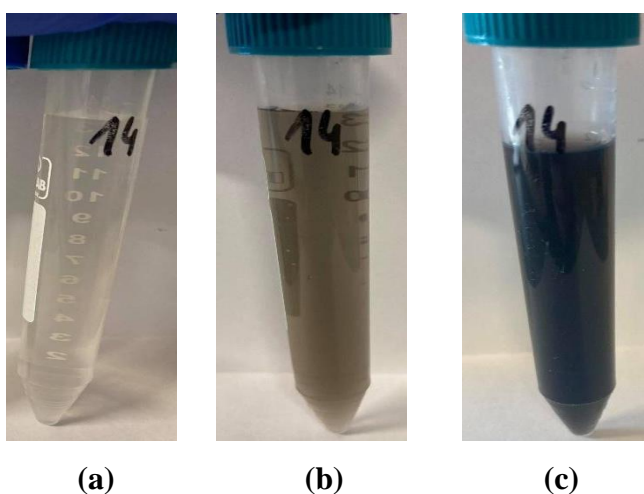
V.5.1.2. Wpływ rodzaju i ilości reduktora

W niniejszej pracy, w celu strącenia nanocząstek PGM, zastosowano dwa reduktory (mocny i słaby). Na rysunku 40 przedstawiono wartości wydajności strącania Pt, Pd lub Rh z jednoskładnikowych roztworów modelowych przy użyciu równomolowej mieszaniny PGM:PVP:reduktor lub dwukrotnego nadmiaru reduktora wobec prekursora, czyli Pt, Pd lub Rh. Wyjściowe stężenie każdego PGM w roztworze modelowym wynosiło 0,0025 M PGM w 0,1 M HCl.



Rysunek 40. Wydajność strącania (P) Pt, Pd i Rh przy użyciu reduktorów: (a) NaBH_4 i (b) AA w różnym stosunku molowym prekursor:PVP:reduktor 1:1:1 lub 1:1:2, pH 7-8, po 24 h od przeprowadzenia redukcji

Wyniki badań przedstawione na rysunku 40 wykazały, że stężenie reduktora nie ma istotnego wpływu na wydajność strącania żadnego z metali. Najbardziej skutecznym reduktorem każdego z metali jest roztwór NaBH_4 dodany w ilości równomolowej wobec strącanego PGM. Jednak także słaby reduktor AA okazał się skuteczny, a wydajność strącania Pt-NP wyniosła ponad 70%. Zauważono także potencjał AA do rozdzielania Pt od Pd ze względu na niską wydajność redukcji Pd(II). Na rysunku 41 przedstawiono wpływ czasu na redukcję NP.

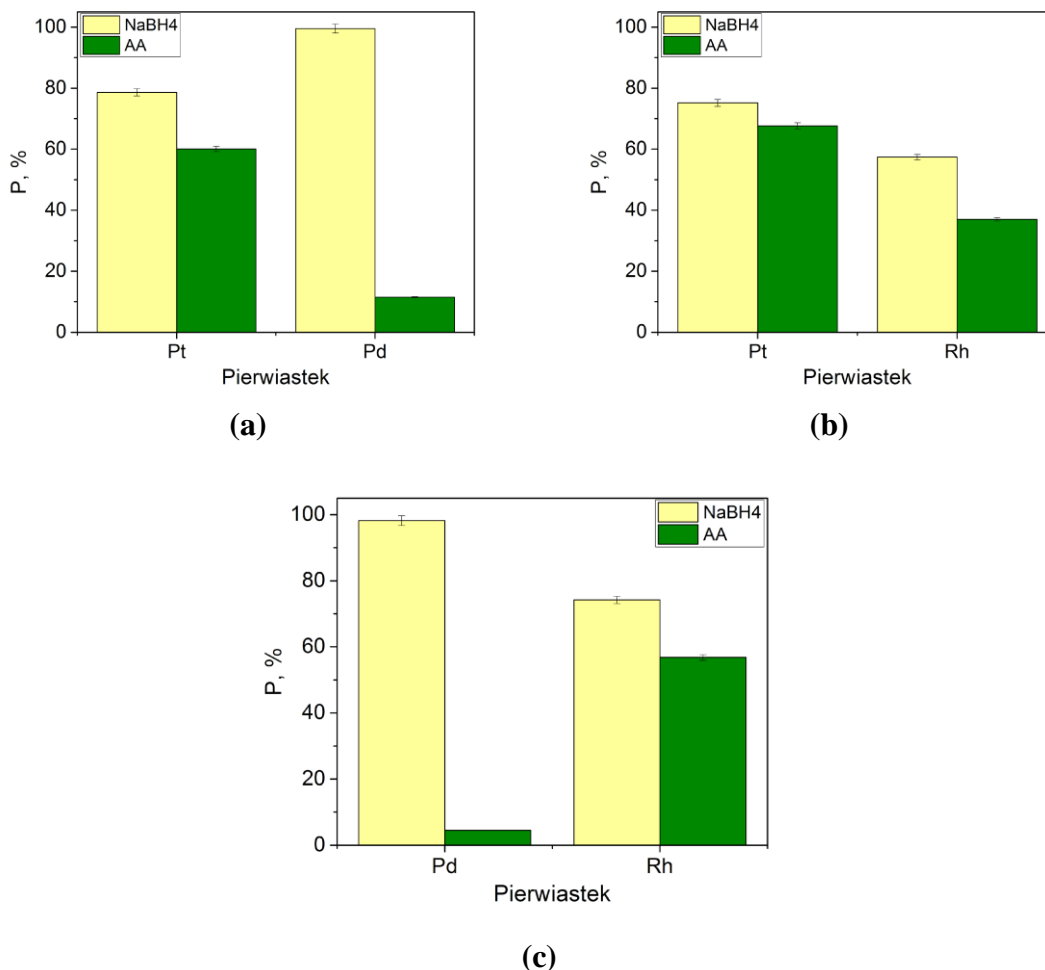


Rysunek 41. Zmiana koloru roztworu Pt(IV) w wyniku strącania NP reduktorem AA (a) od razu po dodaniu reduktora, (b) 30 min po redukcji i (c) 1 dzień po redukcji, (stosunek molowy PGM:PVP:reduktor 1:1:2)

W trakcie redukcji PGM za pomocą roztworu NaBH_4 zmiana koloru jest widoczna od razu po dodaniu kilku kropel reduktora. Słabe reduktory, takie jak AA, powodują zmianę koloru roztworu prekursora dopiero po 30 min od czasu rozpoczęcia reakcji, co oznacza, że reakcja redukcji zachodzi znacznie wolniej niż w przypadku mocniejszego reduktora.

V.5.2. Strącanie PGM/PGM z roztworów dwuskładnikowych

W kolejnym etapie badań sprawdzono wpływ obecności dwóch różnych PGM w roztworze prekursora o składzie 0,00125 M Pt(IV), Pd(II) lub/i Rh(III) w 0,1 M HCl na wydajność strącania obu PGM (rysunek 42).



Rysunek 42. Wydajność strącania Pt, Pd i Rh z mieszaniny dwuskładnikowej (a) Pt/Pd, (b) Pt/Rh i (c) Pd/Rh przy użyciu: AA i NaBH₄, pH 7-8 (stosunek molowy PGM:PVP:reduktor wynosił 1:1:1, po 24 h od prowadzenia reakcji)

Dzięki zastosowaniu AA jako reduktora można oddzielić Pt lub Rh od Pd z mieszaniny dwuskładnikowej dzięki różnicom w wydajności strącania. W przypadku Pt/Pd i Pd/Rh efektywność strącania Pd po 24 h nie przekroczyła 12%. Wydajność strącania Pt i Pd w układach dwuskładnikowych z użyciem roztworu NaBH₄ jest wysoka niezależnie od stosowanej mieszaniny PGM i wynosi prawie 60% w przypadku Pt/Rh oraz powyżej 75% dla mieszanin dwuskładnikowych Pt/Pd i Pd/Rh.

V.5.3. Strącanie PGM/metal nieszlachetny z roztworów dwuskładnikowych

W związku z tym, że w roztworach rzeczywistych po ługowaniu, ekstrakcji-reekstrakcji, oprócz PGM, występują także jony metali nieszlachetnych, sprawdzono wpływ obecności jonów metali nieszlachetnych w roztworach prekursora na skład i efektywność wytrącania PGM-NP. Wybrano jony Fe i Zn(II), ponieważ są obecne w znacznych ilościach w rzeczywistych roztworach po ekstrakcji-reekstrakcji. W tabeli 51 przedstawiono wydajność strącania metali nieszlachetnych z roztworów jednoskładnikowych oraz z roztworów PGM/metal nieszlachetny za pomocą reduktorów NaBH₄ i AA. Stężenie jonów każdego metalu w dwuskładnikowych roztworach wynosiło 0,00125 M.

Tabela 51. Wydajność strącania (P) metali nieszlachetnych z roztworu jednoskładnikowego, zawierającego metal nieszlachetny oraz z roztworów dwuskładnikowych za pomocą AA i NaBH₄ (stosunek molowy jon metalu:PVP:reduktor 1:1:1)

Metal	P, %	
	Reduktor	
	AA	NaBH ₄
Fe	0	100
Zn	46	27
Pt/Fe	82/12	88/100
Pd/Fe	0/0	100/100
Rh/Fe	20/55	99/100
Pt/Zn	59/19	92/27
Pd/Zn	2/0	100/51
Rh/Zn	31/77	99/57

Fe jest strącane całkowicie z jednoskładnikowego roztworu za pomocą roztworu NaBH₄, podczas gdy strącanie Fe kwasem askorbinowym nie zachodzi. AA strąca tylko Zn(II), jednak wydajność redukcji Zn nie przekracza 50%. Zastosowanie silnego czynnika redukującego (NaBH₄) w większości przypadków spowodowało strącanie Pt, Pd, Rh i Fe z roztworów dwuskładnikowych z wydajnością większą niż 90% (tabela 51). AA, jako słaby środek redukujący, nie pozwala na wydajne strącanie Pd i Rh, co potwierdzono także podczas strącania PGM z jednoskładnikowych roztworów (rysunek 42).

Ze względu na ujemny potencjał redoks Zn(II) na poziomie $-0,76$ V [216], redukcja metalu do zerowego stopnia utlenienia może być trudna. Niski potencjał metalu wyjaśniałby problem mało efektywnej redukcji Zn(II) (tabela 51). Potencjał redoks względem standardowej elektrody wodorowej (SHE, ang. *standard hydrogen electrode*) PGM wynosi: Pd²⁺/Pd (0,95 V), Rh³⁺/Rh (0,76 V) i Pt⁴⁺/Pt (2,28 V). W przypadku żelaza wartości są następujące: Fe³⁺/Fe²⁺ (0,77 V vs. SHE), Fe²⁺/Fe (-0,44 V vs. SHE) [217,218]. Zgodnie z wartościami potencjału redukcyjnego PGM i metali nieszlachetnych (Zn, Fe), głównie PGM redukują się z roztworu, podczas gdy Zn(II) w dużej części pozostaje w roztworze. Efektywność strącania, wynikająca z przeprowadzonych badań, jest zgodna kolejnością redukcji jonów metali na podstawie potencjałów redoks. Wartości wydajności strącania jonów PGM maleją w następującej kolejności: Pt(IV) > Pd(II) > Rh(III), zaś jonów metali nieszlachetnych: Fe(III) > Fe(II), Zn(II).

V.5.4. Strącanie PGM z modelowego roztworu trzyskładnikowego

Przeprowadzono strącanie Pt, Pd i Rh z modelowego roztworu trzyskładnikowego (Pt-Pd-Rh) o składzie 0,00083 M Pt(IV), 0,00083 M Pd(II) i 0,00083 M Rh(III) w 0,1 M HCl, a wyniki wydajności strącania przedstawiono w tabeli 52 (stosunek molowy Pt(IV):Pd(II):Rh(III) wynosił 1:1:1).

Tabela 52. Wydajność strącania (P) PGM z roztworu trzyskładnikowego, o składzie po 0,0008 M Pt(IV), Pd(II) i Rh(III) w 0,1 M HCl (stosunek molowy jon metalu:PVP:reduktor 1:1:1)

Reduktor	P, %		
	Pt	Pd	Rh
AA	93	41	69
NaBH ₄	97	92	80

Strącanie PGM z modelowego roztworu trzyskładnikowego za pomocą roztworu NaBH₄ było bardziej efektywne (powyżej 80%) w porównaniu do strącania PGM za pomocą AA. Trzyskładnikowe osady, zredukowane za pomocą AA, zawierały niewielką ilość Pd, podobnie do osadów otrzymanych z dwuskładnikowego roztworu modelowego (rozdział V.5.2). Wydajność strącania PGM z roztworu trzyskładnikowego zależy od rodzaju użytego reduktora i maleje w następującym szeregu: Pt > Pd > Rh dla NaBH₄ i Pt > Rh > Pd dla AA.

V.5.5. Strącanie PGM z roztworów rzeczywistych

Do strącania NP z roztworów rzeczywistych wybrano NaBH_4 , gdyż okazał się on bardziej skutecznym reduktorem niż AA. Ponadto NaBH_4 ma zasadowy charakter, który wspomaga zobojętnienie roztworów PGM w trakcie strącania, szczególnie roztworów pochodzących z reekstrakcji roztworami kwasów. Wieloskładnikowe roztwory rzeczywiste pochodziły z 4 etapu (reakcja omówiona w rozdziale V.3.3), procesu hydrometalurgicznego (rysunek 20) zaproponowanego w niniejszej pracy, a ich skład przed strącaniem przedstawiono w tabeli 53. Wprowadzono następujące oznaczenia roztworów rzeczywistych, z których strącano PGM: pierwszy człon (R1 i R5) dotyczy oznaczeń roztworów po ługowaniu (rozdział V.3.3), zaś drugi człon oznacza ekstrakcję (E) i reekstrakcję (R) ((R1ER, R5.1ER i R5.2ER), żeby jednoznacznie wskazać, które roztwory wykorzystano do strącania PGM. Symbol 5.1 w nazwie oznacza, że roztwór R5 był po ekstrakcji-reakcji Pd(II) roztworem 0,1 M tiomocznika w 0,5 M HCl, natomiast 5.2 po reekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) roztworem 3 M HNO_3 .

Tabela 53. Skład wieloskładnikowych roztworów rzeczywistych przed strącaniem

Składnik	Stężenie jonów metali, mg/dm^3		
	R1ER	R5.1ER	R5.2ER
Pt(IV)	247,0	19,0	89,4
Pd(II)	-	80,0	67,6
Jony Fe	30,1	61,0	80,0
Zn(II)	6,9	0,2	4,3
	Stężenie H^+ , M		
H^+	3	0,5	3

We wszystkich wykorzystanych do strącania roztworach, poza Pt(IV) i Pd(II), obecne były jony metali nieszlachetnych (w tabeli pokazano jony metali nieszlachetnych, o stężeniu powyżej $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w przynajmniej jednym z roztworów). W roztworach R1ER, R5.1.ER i R5.2ER nie było Rh(III), ponieważ nie ekstrahował się do fazy organicznej podczas ekstrakcji PGM z roztworów rzeczywistych. Roztwór R1ER zawierał Pt(IV), jony Fe oraz Zn(II), natomiast R5.1ER i R5.2ER Pt(IV), Pd(II), jony Fe i mniejsze ilości Zn(II). Osady strącone z R1ER nazwano Pt/Fe-NP, z R5.1ER oznaczono jako Pd/Fe/Pt-NP, a z R5.2ER jako Pt/Fe/Pd-NP. Kolejność zapisu pierwiastków w nazwie jest związana z ich ilością w materiale po strąceniu (od największej

do najmniejszej). Wyniki wydajności strącania PGM z roztworów rzeczywistych R1ER, R5.1.ER i R5.2ER przedstawiono w tabeli 54.

Tabela 54. Wydajność strącania NP z roztworów rzeczywistych, z użyciem NaBH_4 (stosunek molowy PGM:PVP: NaBH_4 1:1:2 dla R1ER i R5.2ER, 1:1:10 dla R5.1ER)

Roztwór rzeczywisty	P, %		
	Pt	Pd	Fe
R1ER	99	-	99
R5.1ER	100	100	65
R5.2ER	98	100	97
Ilość metalu w osadzie, mg			
R1ER	1,223	-	0,147
R5.1ER	0,095	0,400	0,198
R5.2ER	0,438	0,338	0,388

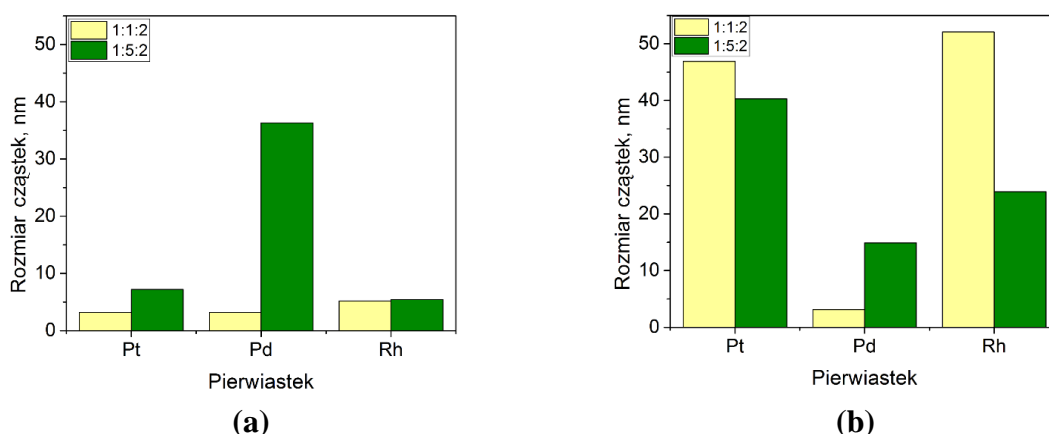
Wydajność strącania Pt(IV), Pd(II) i jonów Fe w tabeli 54 z roztworów rzeczywistych R1ER i R5.2ER była powyżej 95%. Jedynie skuteczność strącania Fe z roztworu R5.1ER była poniżej 70%. Otrzymane materiały zawierały 89 (R1ER), 71 (R5.1ER) i 67% (R5.2ER) PGM. Ze względu na brak osadu podczas strącania Pd(II) z roztworu R5.1ER w dwu i pięciokrotnym nadmiarze NaBH_4 , zastosowano dziesięciokrotny nadmiar środka redukującego. Niska wydajność strącania Pt(IV) i Pd(II) z roztworu E5.1.ER w stosunku molowym PGM:PVP: NaBH_4 1:1:2 może być spowodowana obecnością tiomocznika w roztworze, silnie koordynującego PGM dzięki obecności siarki, a w konsekwencji negatywnie wpływającego na możliwość redukcji PGM z użyciem NaBH_4 . Utratę zdolności redukcyjnych NaBH_4 wobec PGM w środowisku tiomocznika lub tiocyjanianów zauważyli także Awadalla i współpracownicy [219]. W badaniach elektrochemicznych wskazano także na to, że obecność tiomocznika może powodować dezaktywację powierzchni metalicznej poprzez tworzenie silnych wiązań metal-siarka [220]. Wpływ tiomocznika na reakcje przebiegające z udziałem NaBH_4 nie jest jednoznaczny i nadal prowadzi się badania w tej tematyce, aby wyjaśnić mechanizmu hamowania hydrolizy BH_4^- . Atwan i współpracownicy [221] badali utlenianie borowodoru sodu w obecności tiomocznika na nanocząstkach Os (używanego jako katalizatora). Stwierdzili, że tiomocznik utlenia

się przy potencjale około 0 V względem Ag/AgCl, KCl_{std}, ale mechanizm hamowania hydrolizy i możliwego długotrwałego zatrucia katalizatora tiomocznikiem wymagał dalszego wyjaśnienia.

V.6. Charakterystyka PGM

V.6.1. Charakterystyka PGM otrzymanych z modelowych roztworów jedno- i dwuskładnikowych PGM/PGM

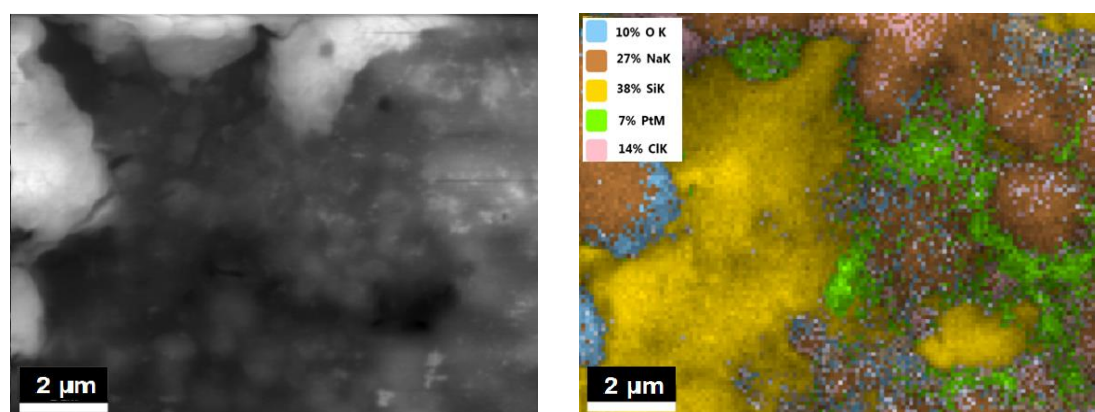
Osady, otrzymane w wyniku strącania PGM, zarówno z roztworów modelowych, jak i rzeczywistych, scharakteryzowano różnymi technikami, w celu określenia wielkości i morfologii strąconych cząstek. Dla wybranych osadów zastosowano technikę AFM w celu określenia wielkości cząstek PGM otrzymanych, po reakcji redukcji PGM z roztworów jednoskładnikowych (rysunek 43).



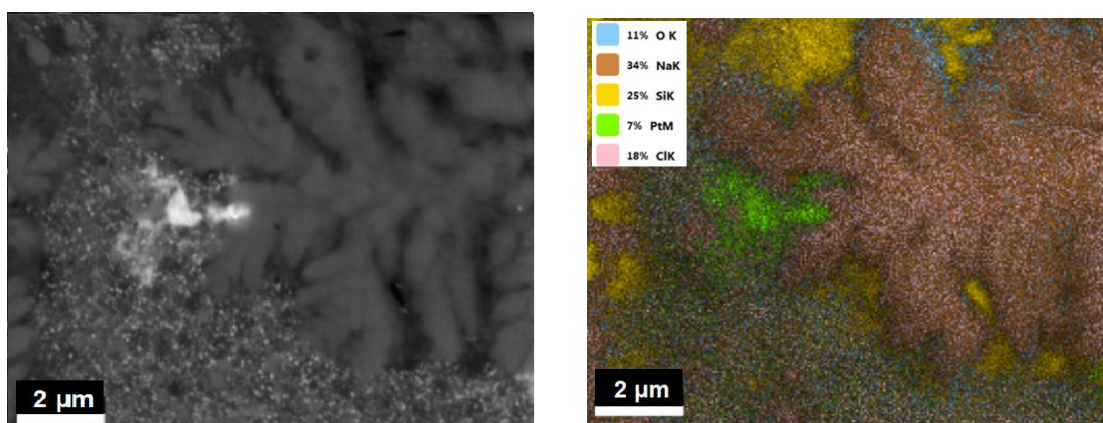
Rysunek 43. Wielkość (na podstawie AFM) cząstek strąconych w wyniku redukcji za pomocą (a) NaBH₄ i (b) AA w różnym stosunku prekursor:PVP:reduktor (warunki strącania: temperatura otoczenia, pH 7–8)

Wielkość cząstek określono na podstawie obrazów AFM, zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale V.5.1.1. Rozmiar otrzymanych cząstek PGM w badanych próbkach (poniżej 53 nm) wskazuje na to, że są one nanocząstkami, bez względu na rodzaj zastosowanego prekursora. Pt-NP po redukcji NaBH₄ są znacznie mniejsze, niż Pt-NP po strąceniu za pomocą AA. Spośród badanych osadów, najmniejszy rozmiar miały nanocząstki palladu (Pd-NP) o wielkości 3 nm, bez względu na użyty reduktor, w obecności równomolowej ilości stabilizatora PVP w stosunku do prekursora (stosunek molowy Pd:PVP:reduktor 1:1:2). Zwiększenie ilości PVP w roztworze Pd(II)

spowodowało wzrost rozmiaru Pd-NP do 15 i 40 nm, po redukcji odpowiednio AA i NaBH₄. Największe cząstki Rh otrzymano po redukcji AA, a ich wielkość wynosiła około 50 nm (stosunek molowy Rh:PVP:reduktor 1:1:2). W przeciwieństwie do strącania Pd-NP, zwiększenie ilości PVP w roztworze prekursora spowodowało, że cząstki strącone za pomocą AA, były o połowę mniejsze (~25 nm). Zmiana stosunku molowego PVP do PGM z 1 do 5 w redukcji, z zastosowaniem NaBH₄, nie powoduje istotnej różnicy w rozmiarze powstających Rh-NP, natomiast obserwuje się wzrost wielkości Pt i Pd-NP. Redukcja za pomocą NaBH₄, w stosunku molowym PGM:PVP:reduktor 1:1:2 w pH 7-8, to najlepsze warunki do wytworzenia Pt, Pd i Rh-NP o rozmiarze nie większym, niż 5 nm. Analizę SEM-EDS wykorzystano do potwierdzenia obecności PGM w postaci metalicznej (rysunek 44).



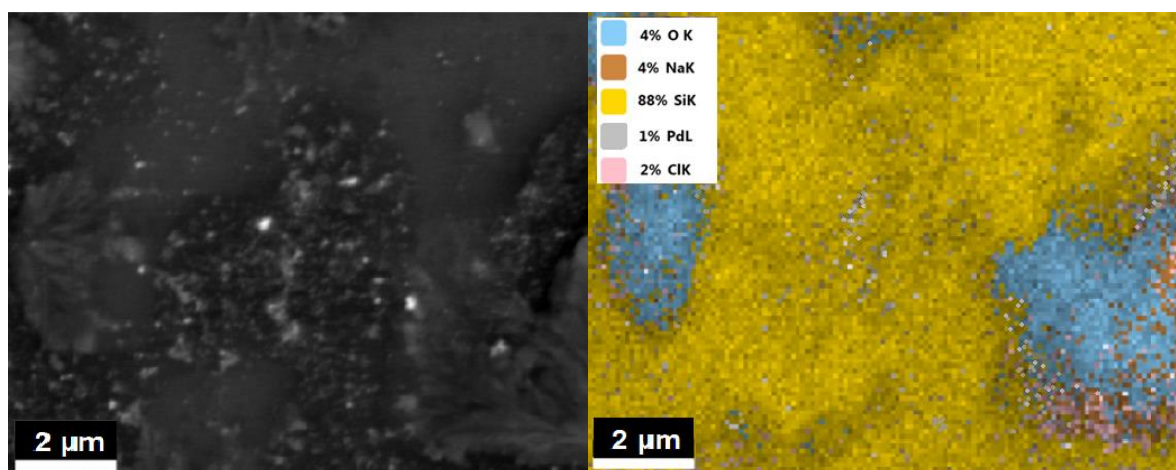
(a)



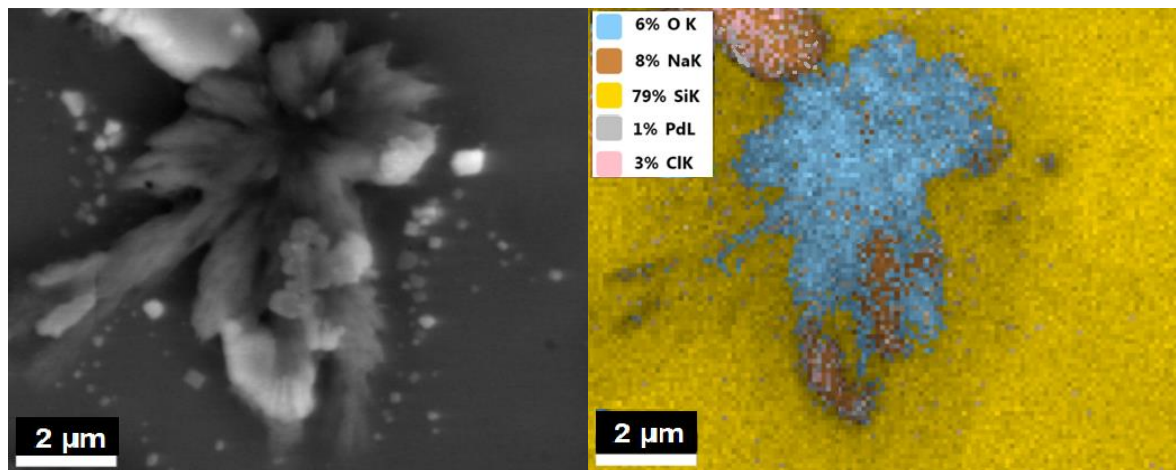
(b)

Rysunek 44. Obrazy SEM (po lewej) oraz analiza EDS (po prawej) osadów Pt-NP (stosunek molowy PGM:PVP:reduktor 1:5:2) strąconych przy użyciu (a) NaBH₄ i (b) AA

Analiza EDS pokazała, że położenie tlenu, chloru i platyny na powierzchni badanych próbek nie nakłada się na siebie wzajemnie. Wskazuje to, że otrzymane nanocząstki prawdopodobnie nie tworzą tlenków ani chlorków i występują jedynie w formie metalicznej. Ponadto na obrazach SEM i EDS widać jaśniejsze, białe lub zielone punkty, które można przypisać powstałym aglomeratom Pt-NP. Obrazy SEM-EDS wykonano także dla Pd i Rh-NP (rysunki 45 i 46).



(a)

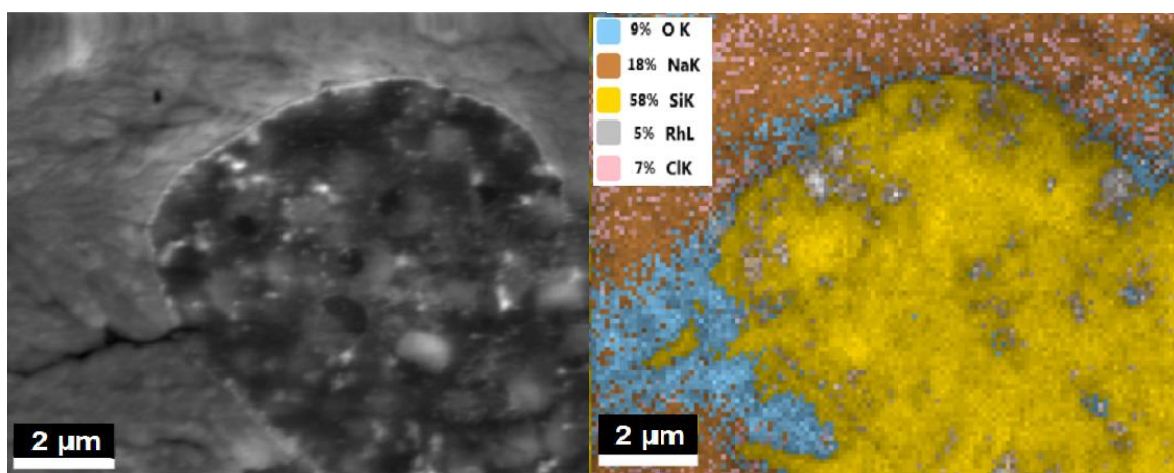


(b)

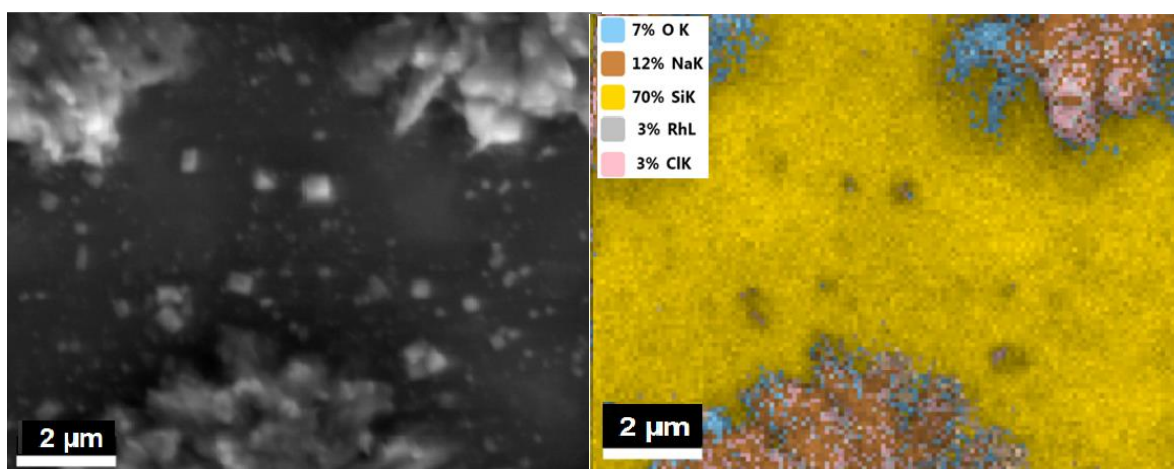
Rysunek 45. Obrazy SEM (po lewej) oraz analiza EDS (po prawej) osadów Pd-NP (stosunek molowy PGM:PVP:reduktor 1:5:2) strąconych przy użyciu (a) NaBH_4 i (b) AA

W przypadku redukcji Pd(II) z użyciem NaBH_4 , analiza EDS wskazuje na metaliczną formę otrzymanych nanocząstek, ze względu na rozproszony obraz Pd (szare punkty na mapie) niepokrywający się z O i Cl. Natomiast porównanie rozkładu pierwiastków po redukcji silnym reduktorem (rysunki 45a i b) z próbką strąconą słabym

reduktorem AA wskazuje na to, że Pd prawdopodobnie częściowo występuje w formie chlorkowej lub na powierzchni Pd adsorbowane są chlorki, co zaobserwowali także inni badacze [222]. Jak wcześniej wspomniano, AA nie jest skutecznym reduktorem Pd, a wydajność strącania była poniżej 35%, czym można wyjaśnić obecność chlorkowych związków Pd.



(a)



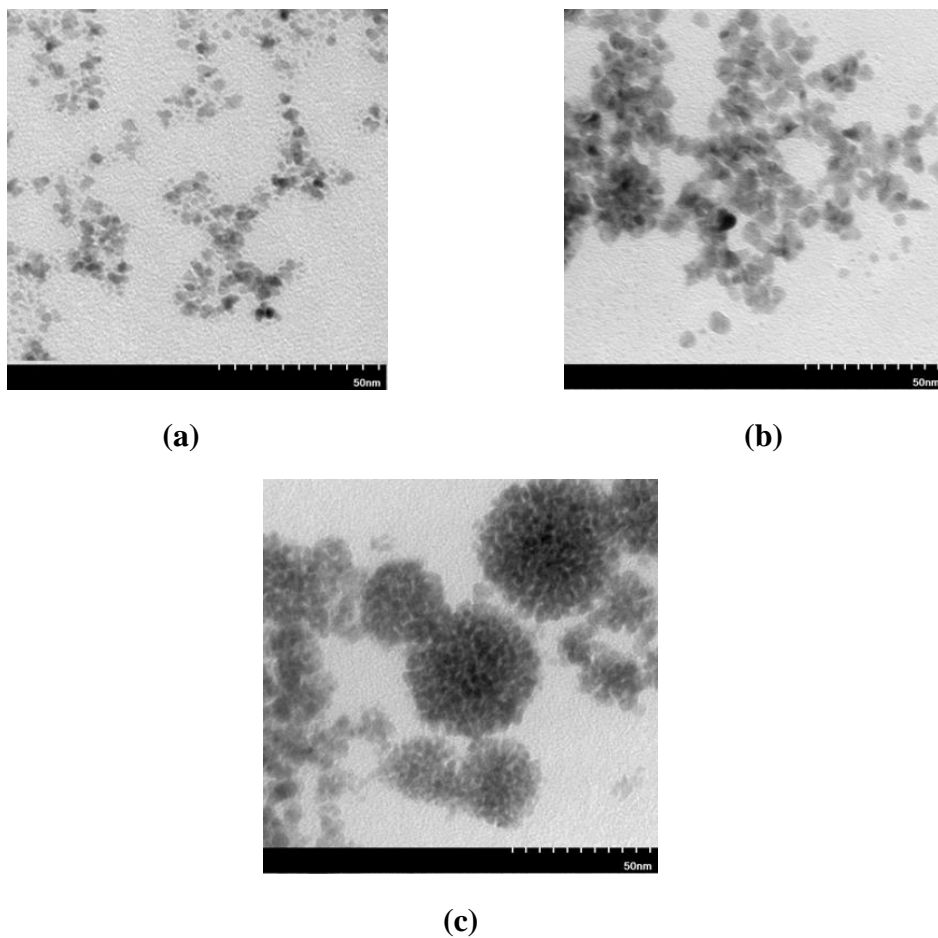
(b)

Rysunek 46. Obrazy SEM (po lewej) oraz analiza EDS (po prawej) osadów Rh-NP (stosunek molowy PGM:PVP:reduktor 1:5:2) strąconych przy użyciu (a) NaBH_4 i (b) AA

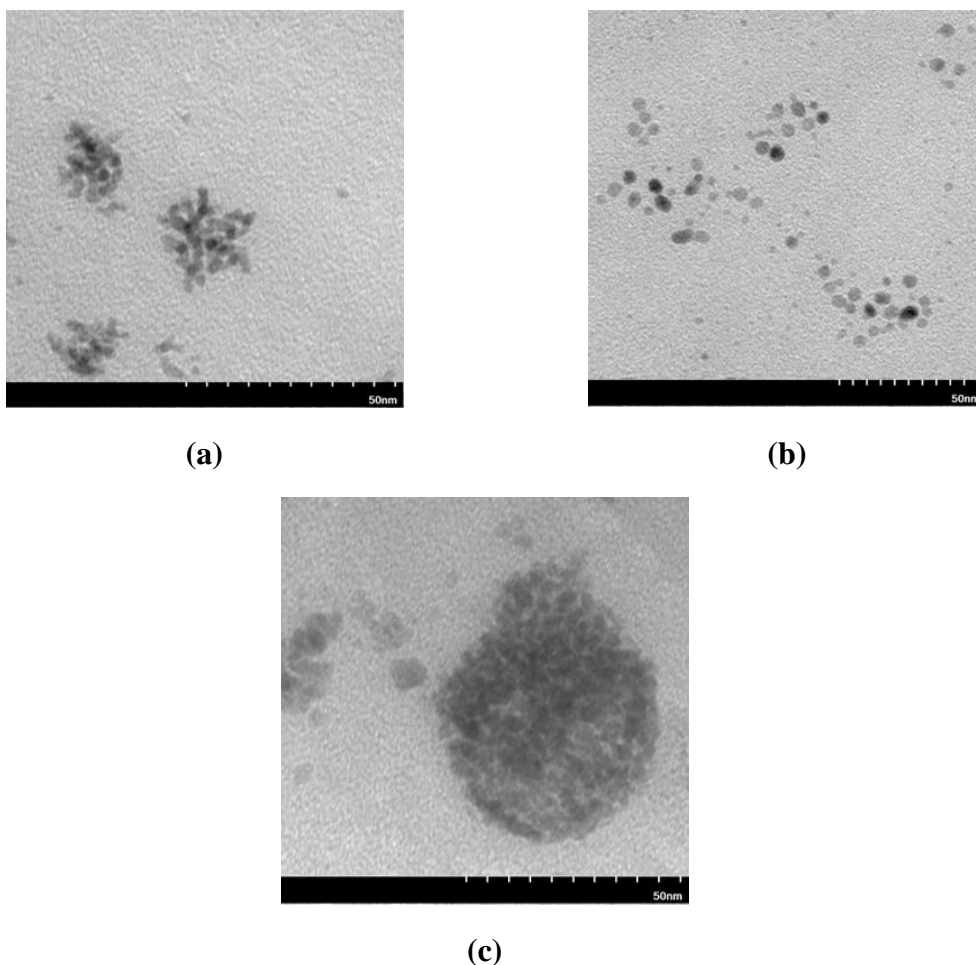
Na obrazach SEM-EDS materiału Rh-NP widać taką samą zależność, jak w przypadku Pd-NP (rysunek 46). Po redukcji Rh(III) przy użyciu NaBH_4 nanocząstki Rh tworzą skupiska Rh niepokrywające się z położeniem innych pierwiastków, co sugeruje, że strąciły się nanocząstki metaliczne. Natomiast na obrazie próbki Rh-NP, po redukcji za pomocą AA, mapa zawierająca chlor pokrywa się

częściowo z Rh, wskazując na możliwość adsorpcji chloru na powierzchni cząstek, podobnie jak w przypadku Pd-NP. Wydajność strącania Rh-NP za pomocą AA wyniosła poniżej 40%.

Obrazy SEM potwierdziły, że w wyniku strącania tworzyły się aglomeraty PGM, a użyty reduktor miał istotny wpływ na strukturę i formę otrzymanego materiału. Zdjęcia TEM wybranych próbek Pt, Pd i Rh-NP, strąconych z roztworów jednoskładnikowych, przedstawiono na rysunki 47 i 48.



Rysunek 47. Obrazy TEM (a) Pt-NP, (b) Pd-NP i (c) Rh-NP (stosunek molowy PGM:PVP:NaBH₄ wynosił 1:5:2)



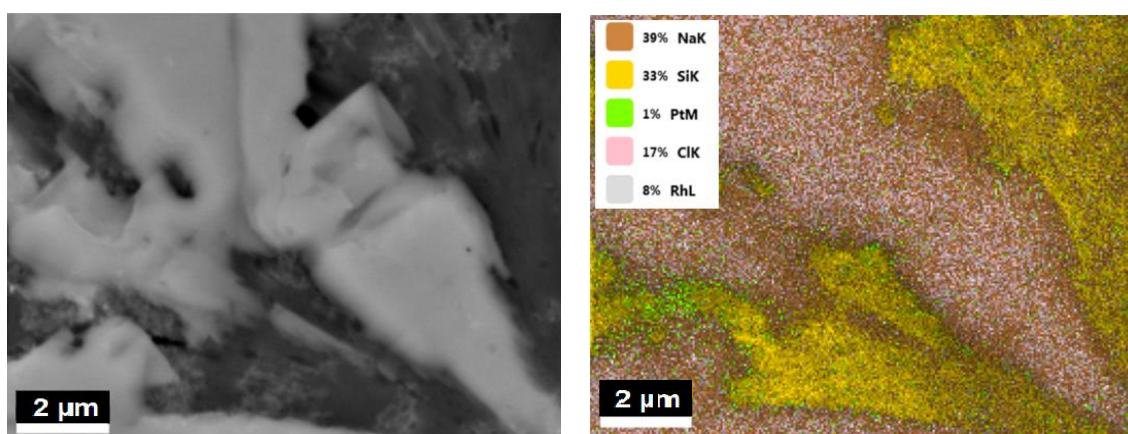
Rysunek 48. Obrazy TEM (a) Pt-NP, (b) Pd-NP i (c) Rh-NP (stosunek molowy PGM:PVP:AA wynosił 1:5:2)

Na podstawie obrazów TEM oszacowano rozmiar PGM-NP i porównano, uzyskane w ten sposób wartości, z wcześniej prezentowanymi szacunkami na podstawie obrazów AFM. Rozmiar NP zredukowanych za pomocą NaBH_4 z modelowych roztworów jednoskładnikowych (rysunki 47a i b) mieści się w zakresie od 2 do 10 nm, a cząstki strącone za pomocą AA (rysunki 48a i b) są kuliste i mają rozmiar 7 nm. Obrazy TEM Pd-NP wskazały na znaczne różnice w wyglądzie Pd-NP po redukcji przy użyciu roztworu NaBH_4 i AA. Zastosowanie słabszego reduktora spowodowało, że rozmiar Pd-NP był bardziej zróżnicowany i wynosił od 2 do 10 nm, co odpowiada rozmiarowi cząstek oszacowanemu na podstawie AFM (rysunek 43). Nie zauważono powstawania aglomeratów Pd-NP podczas strącania z zastosowaniem AA. W przypadku Pt-NP, powstałych w wyniku redukcji Pt(IV) za pomocą AA, powstałe aglomeraty są znacznie mniejsze (15-40 nm) w porównaniu do Pt-NP, strąconych za pomocą NaBH_4 (powyżej

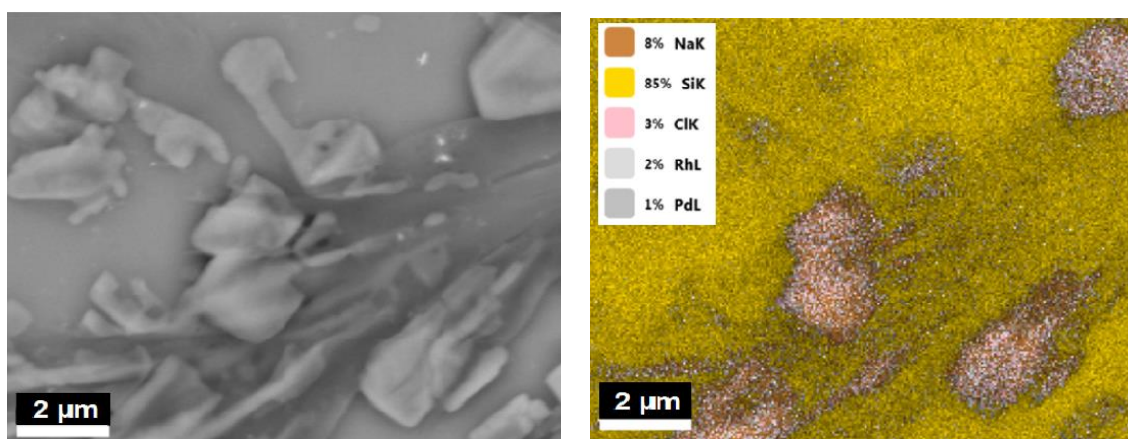
50 nm). Rh-NP tworzyły rozbudowane aglomeraty, natomiast po redukcji AA były one mniejsze niż po strąceniu za pomocą NaBH₄. Obrazy TEM Rh-NP potwierdzają, że rozbudowane nanosfery są agregatami wielu małych Rh-NP. Gacem i Diao [223] stwierdzili, że wielkość powstawania aglomeratów metali zależy głównie od dwóch etapów: początkowego etapu szybkiego powstawania Rh-NP po dodaniu silnego reduktora NaBH₄, po którym następował drugi etap powolnej agregacji cząstek. Zmiana czasu dozowania reduktora, umieszczenie mieszaniny reakcyjnej w łaźni lodowej oraz dodatek acetonu spowodował, że otrzymane nanosfery Rh-NP tworzyły znacznie mniejsze aglomeraty, w porównaniu z tymi strąconymi w temperaturze otoczenia. Zastosowanie słabszego reduktora (AA) powoduje, że pierwszy etap powstawania NP jest znacznie wolniejszy, niż podczas stosowania silnego reduktora (NaBH₄), co tłumaczyłoby znacznie mniejsze aglomeraty powstałe po redukcji AA w porównaniu do NaBH₄.

Ze względu na silne oddziaływanie grupy karbonylowej PVP z powierzchnią metali szlachetnych, PVP stosowany jest chętnie podczas strącania NP. Na powstawanie aglomeratów, duży wpływ ma roztwór, w jakim NP są strącane, ponieważ polarność rozpuszczalnika może w dużym stopniu wpływać na zachowanie agregacyjne nanocząstek pokrytych PVP. Interakcja między cząsteczkami rozpuszczalnika i łańcuchami węglowodorowymi w PVP zmienia się wraz ze zmianą polarności rozpuszczalnika, zastosowanie bardziej polarnego rozpuszczalnika (np. wody), sprzyja powstawaniu większych i bardziej rozbudowanych aglomeratów NP, co także zostało zaobserwowane w badaniach Gacem i Diao [223].

Za pomocą SEM-EDS scharakteryzowano również osady, otrzymane po strącaniu PGM z modelowych roztworów dwuskładnikowych, zawierających dwa platynowce (PGM/PGM, np. Pt/Rh) (rysunek 49).



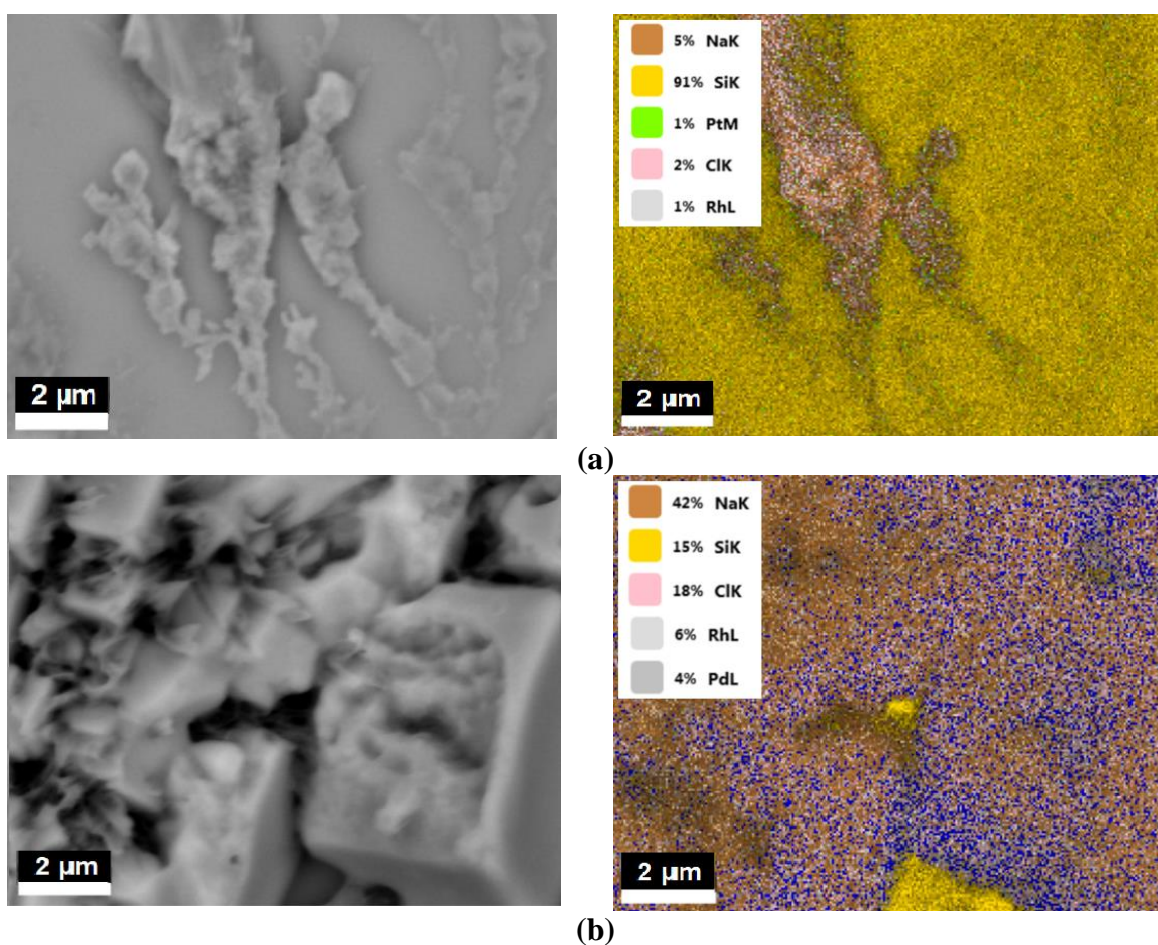
(a)



(b)

Rysunek 49. Obrazy SEM (po lewej) oraz analiza EDS (po prawej) (a) Pt/Rh-NP i (b) Pd/Rh-NP, strąconych z roztworu dwuskładnikowego (stosunek molowy PGM:PVP:NaBH₄ 1:1:1)

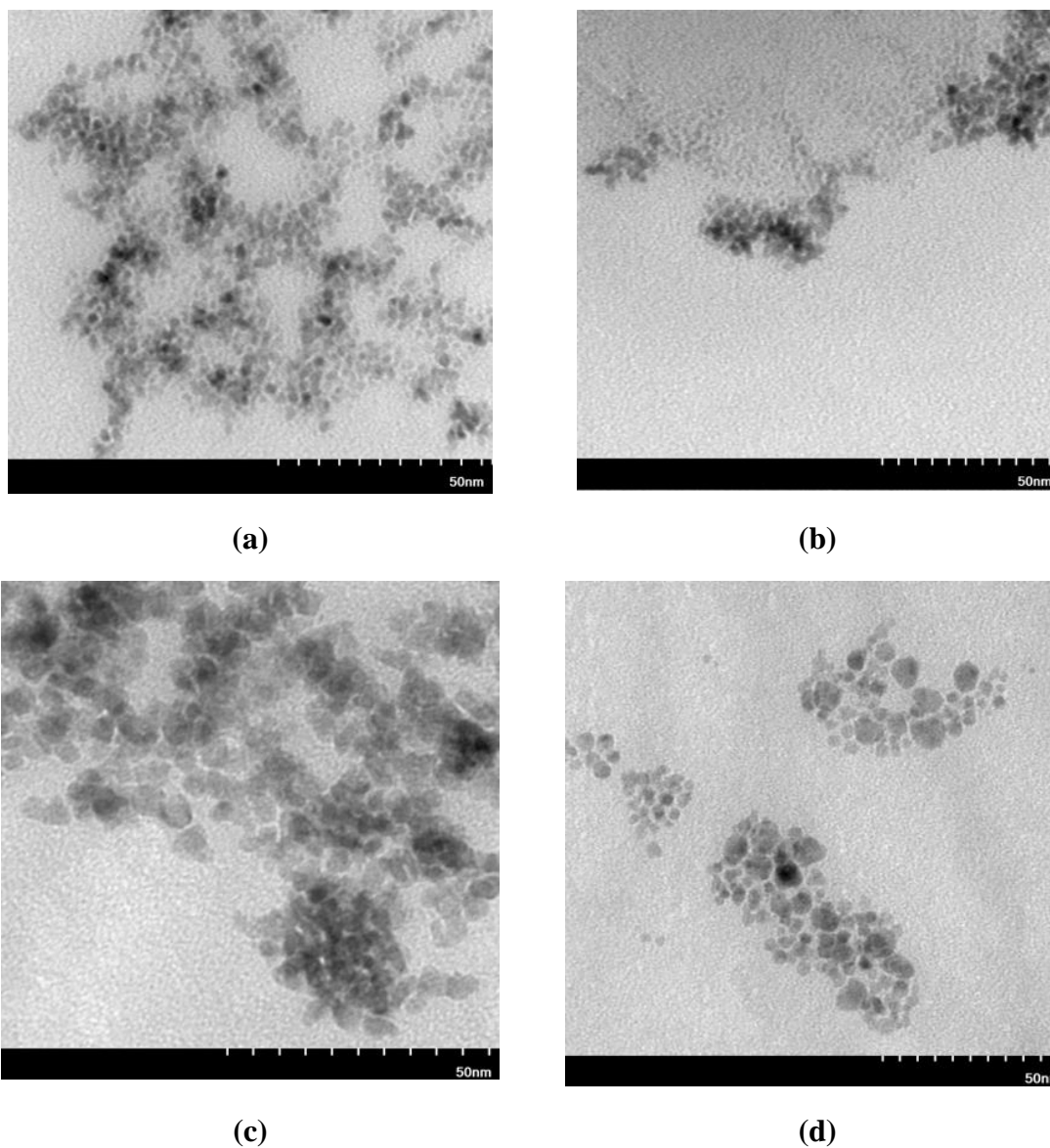
Obrazy SEM-EDS pokazują cząstki Pt-NP rozproszone na całym obrazie w próbce (rysunek 49a). Na obrazach EDS widać również jasne struktury cząstek Rh, jednak są one zlokalizowane na dużych strukturach, widocznych na obrazach SEM (rysunki 49a oraz b), które częściowo pokrywają się z położeniem chloru. Obecność chloru sugeruje, że prawdopodobnie Pd i Rh adsorbują chlor na powierzchni NP, podobnie jak to miało miejsce w przypadku cząstek strąconych z roztworów jednoskładnikowych. Zjawisko to zaobserwowali także inni badacze [224]. Wydajności strącania Pt(IV) i Pd(II) z zastosowaniem NaBH₄ z roztworów dwuskładnikowych były podobne do wydajności strącania PGM z roztworów jednoskładnikowych. Jednak wydajność strącania Rh z roztworów Pt/Rh i Pd/Rh była niższa niż strącania Pt lub Pd. Na rysunku 50 przedstawiono obrazy SEM-EDS cząstek Pt/Rh-NP, Pd/Rh-NP, zredukowanych z roztworów dwuskładnikowych za pomocą AA.



Rysunek 50. Obrazy SEM (po lewej) oraz analiza EDS (po prawej) (a) Pt/Rh-NP. i (b) Pd/Rh-NP strąconych z roztworu dwuskładnikowego (stosunek molowy PGM:PVP:AA 1:1:1)

Pt/Rh-NP, zredukowane za pomocą AA, są podobne wyglądem do NP, strąconych przy użyciu NaBH_4 . Na całej powierzchni obrazów EDS widoczne są zielone punkty odpowiadające obecności Pt. Analiza EDS Pd/Rh-NP, strąconych za pomocą AA wykazała, poza obecnością Pd i Rh, również występowanie Cl. Ostatecznie stwierdzono, że, w porównaniu do AA, NaBH_4 bardziej wydajnie strąca nanocząstki z roztworów zawierających dwa PGM.

Zdjęcia TEM Pt/Rh-NP i Pd/Rh-NP strąconych z roztworu dwuskładnikowego za pomocą NaBH_4 i AA przedstawiono na rysunku 51.



Rysunek 51. Obrazy TEM (a i b) Pt/Rh-NP, (c i d) Pd/Rh-NP po redukcji (a i c) NaBH₄ oraz (b i d) AA (stosunek molowy PGM:PVP:reduktor wynosił 1:1:1)

Dwuskładnikowe NP, pokazane na obrazach TEM, mają kształt zbliżony do Pt-NP strącanych z roztworów jednoskładnikowych. Na obrazach nie ma widocznych aż tak rozbudowanych skupisk aglomeratów, jak w przypadku samych Rh-NP. Bardziej zaglomerowane próbki NP uzyskano po redukcji NaBH₄, niż po redukcji AA. Na obrazach widać wielowarstwowe skupiska cząstek, jak również długie łańcuchy aglomeratów (rysunek 51a), co jest charakterystyczne dla cząstek strącanych z roztworów stabilizowanych PVP [223]. Rozmiary cząstek Pt/Rh-NP, po strąceniu z zastosowaniem NaBH₄ lub AA, mają bardziej jednolite rozmiary (około 5 nm), niż w przypadku

ich strącania z roztworów jednoskładnikowych. W tabeli 55 porównano wpływ rodzaju reduktora na morfologię otrzymanych PGM-NP.

Tabela 55. Porównanie wpływu rodzaju reduktora na morfologię PGM-NP, otrzymanych z modelowych roztworów jednoskładnikowych (stosunek molowy PGM:PVP:reduktor wynosił 1:5:2)

Metal	Rozmiar NP na podstawie AFM, nm		Rozmiar NP na podstawie TEM, nm		Forma chemiczna strąconych osadów		Występowanie aglomeratów na podstawie TEM	
	NaBH ₄	AA	NaBH ₄	AA	NaBH ₄	AA	NaBH ₄	AA
	Roztwory jednoskładnikowe (PGM:PVP:reduktor 1:5:2)							
Pt	8	40	< 10	7	metaliczna	metaliczna	(+/-)	(+)
Pd	35	15	< 10	< 10	metaliczna	chlorkowa	(+)	(-)
Rh	7	25	< 10	7	metaliczna	chlorkowa	(+)	(+)
Roztwory dwuskładnikowe (PGM:PVP:reduktor 1:1:1)								
Pt/Rh	-	-	5	5	metaliczna/chlorkowa		(+/-)	(+)
Pd/Rh	-	-	5	5	chlorkowa		(+)	(+/-)

*(-) brak aglomeracji, (+/-) aglomeraty liniowe lub częściowa aglomeracja, (+) rozbudowane, kuliste aglomeraty

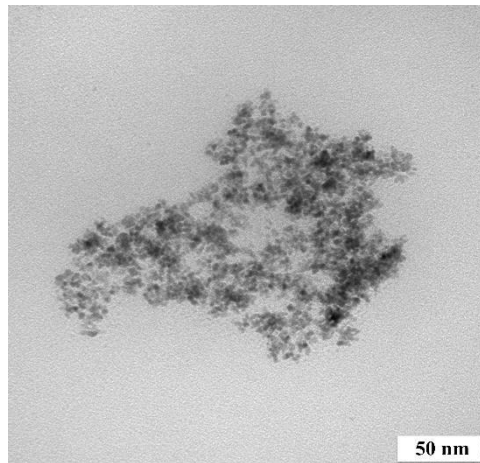
Zarówno Pd, jak i Rh-NP, tworzą bardziej rozbudowane aglomeraty, niż Pt-NP. Pojedyncze cząstki Pd-NP są różnej wielkości od 3 do 10 nm. Pd/Rh-NP kształtem bardziej przypominają Pd-NP, otrzymane z roztworu jednoskładnikowego. Otrzymane cząstki Pd/Rh-NP są asymetryczne o rozmiarze 5 nm. Wartości wielkości cząstek PGM, oszacowane na podstawie obrazów TEM wskazują, że PGM-NP są znacznie mniejsze, niż te oszacowane na podstawie obrazów AFM. Możliwe, że za rozmiar określony za pomocą AFM odpowiadały agregaty nanocząstek przysłaniające w pewien sposób pojedyncze nanocząstki, co uniemożliwiło określenie ich rozmiaru. Dzięki większej rozdzielczości obrazów TEM, niż AFM, możliwe jest rozróżnienie znacznie mniejszych cząstek [225].

Strącone nanocząstki, ze względu na dużą niestabilność termodynamiczną i nadmiar energii powierzchniowej, mogą ulegać zarodkowaniu i dojrzewaniu Ostwalda [226]. Zjawiska te prowadzą do aglomeracji cząstek, co może tłumaczyć większe

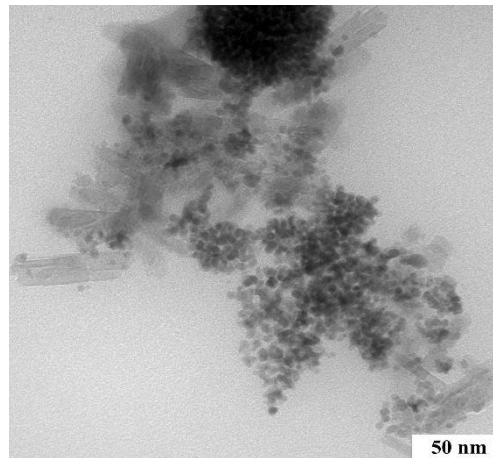
aglomeraty w próbkach, po strącaniu za pomocą NaBH_4 niż AA, ze względu na to, że zastosowanie silnego czynnika redukującego NaBH_4 sprzyja zwiększonej niestabilności termodynamicznej NP. Tendencję cząstek PGM do aglomeracji obserwowano w różnych warunkach [227-229]. Mimo zjawiska powstawania aglomeratów (np. Pt-NP) stwierdzono, że może ono wpłynąć pozytywnie na aktywność katalityczną materiału, np. w reakcji utleniania CO, ze względu na dużą gęstość defektów na powierzchni materiału katalitycznego. Stąd powstałe aglomeraty nie muszą mieć negatywnego wpływu na reakcje katalityczne, przeprowadzone w kolejnym etapie badań [230].

V.6.2. Charakterystyka PGM z roztworów dwuskładnikowych PGM/metal nieszlachetny i rzeczywisty

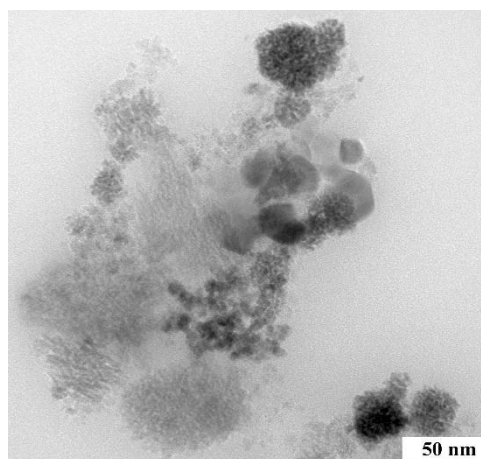
Ze względu na znaczną ilość jonów Fe w roztworze rzeczywistym, materiały otrzymane z roztworów dwuskładnikowych PGM/Fe-NP wybrano do scharakteryzowania za pomocą TEM oraz SEM-EDS (rysunki 52 i 53).



(a)



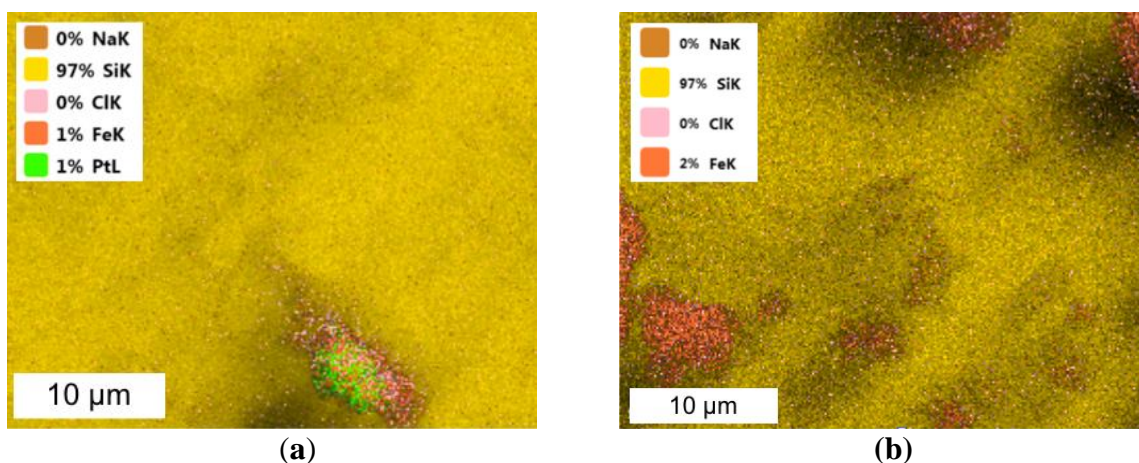
(b)

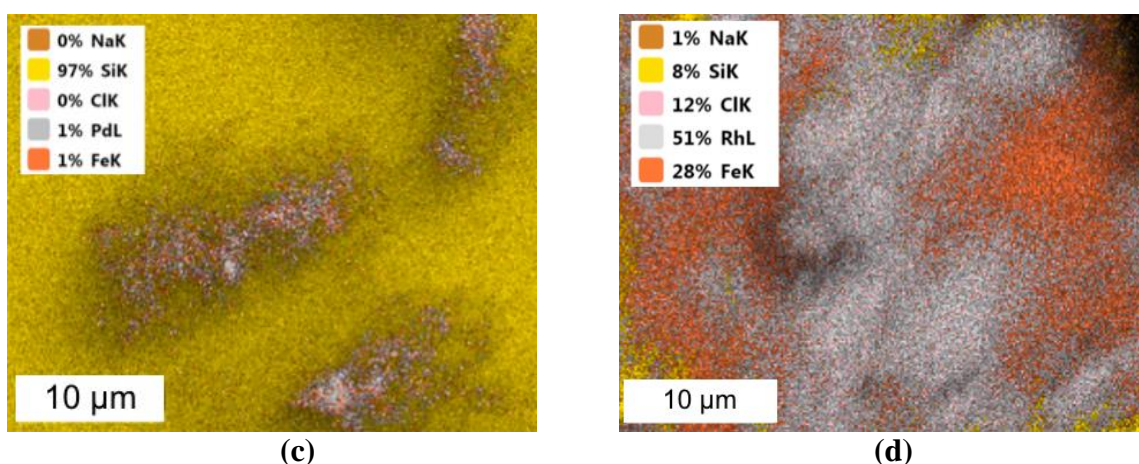


(c)

Rysunek 52. Obrazy TEM: (a) Pt/Fe-NP, (b) Pd/Fe-NP i (c) Rh/Fe-NP z roztworu modelowego (stosunek molowy PGM:PVP:NaBH₄ wynosił 1:1:1)

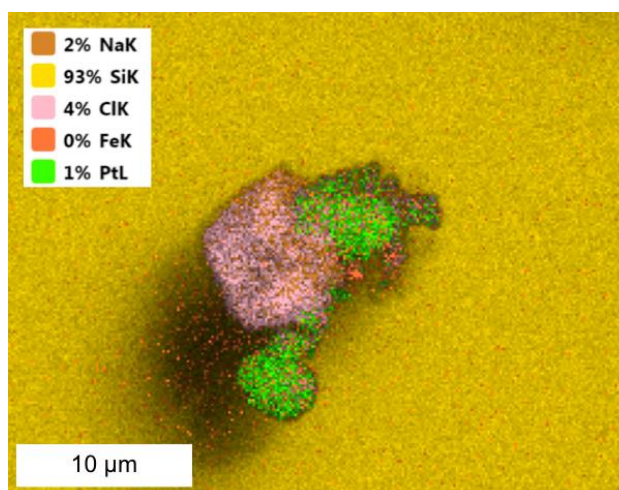
Wielkość otrzymanych PGM/Fe-NP nie przekraczała 5 nm (rysunek 52). Na wszystkich obrazach TEM widoczne są rozległe skupiska aglomeratów, ale Pd i Rh/Fe-NP tworzą większe i bardziej kuliste skupiska niż Pt/Fe-NP. Podobne wyniki w przypadku Pd i Rh-NP uzyskano dla PGM-NP strąconych za pomocą NaBH₄ z roztworów jedno- i dwuskładnikowych po redukcji NaBH₄, co można wyjaśnić użyciem silnego reduktora oraz polarnym środowiskiem reakcji. Obecność Fe nie wpłynęła na obraz TEM strąconych PGM-NP. Na rysunku 53 przedstawiono obrazy SEM-EDS cząstek Fe-NP i PGM/Fe-NP zredukowanych za pomocą NaBH₄.





Rysunek 53. Analiza EDS (a) Pt/Fe-NP, (b) Fe-NP, (c) Pd/Fe-NP i (d) Rh/Fe-NP strąconych z dwuskładnikowego roztworu modelowego (stosunek molowy PGM:PVP:NaBH₄ 1:1:1)

Wykonana analiza EDS potwierdziła, że PGM-NP zostały zredukowane do związków metalicznych i nie utworzyły związków chlorkowych. Niewielka ilość Na i Cl, obecna na mapach SEM-EDS Pt/Fe-NP i Fe-NP, wskazuje na to, że strącony materiał został dobrze oczyszczony przez przemywanie. Wykonano także obrazy SEM-EDS Pt/Fe-NP strąconych słabym reduktorem AA i przedstawiono je na rysunku 54.

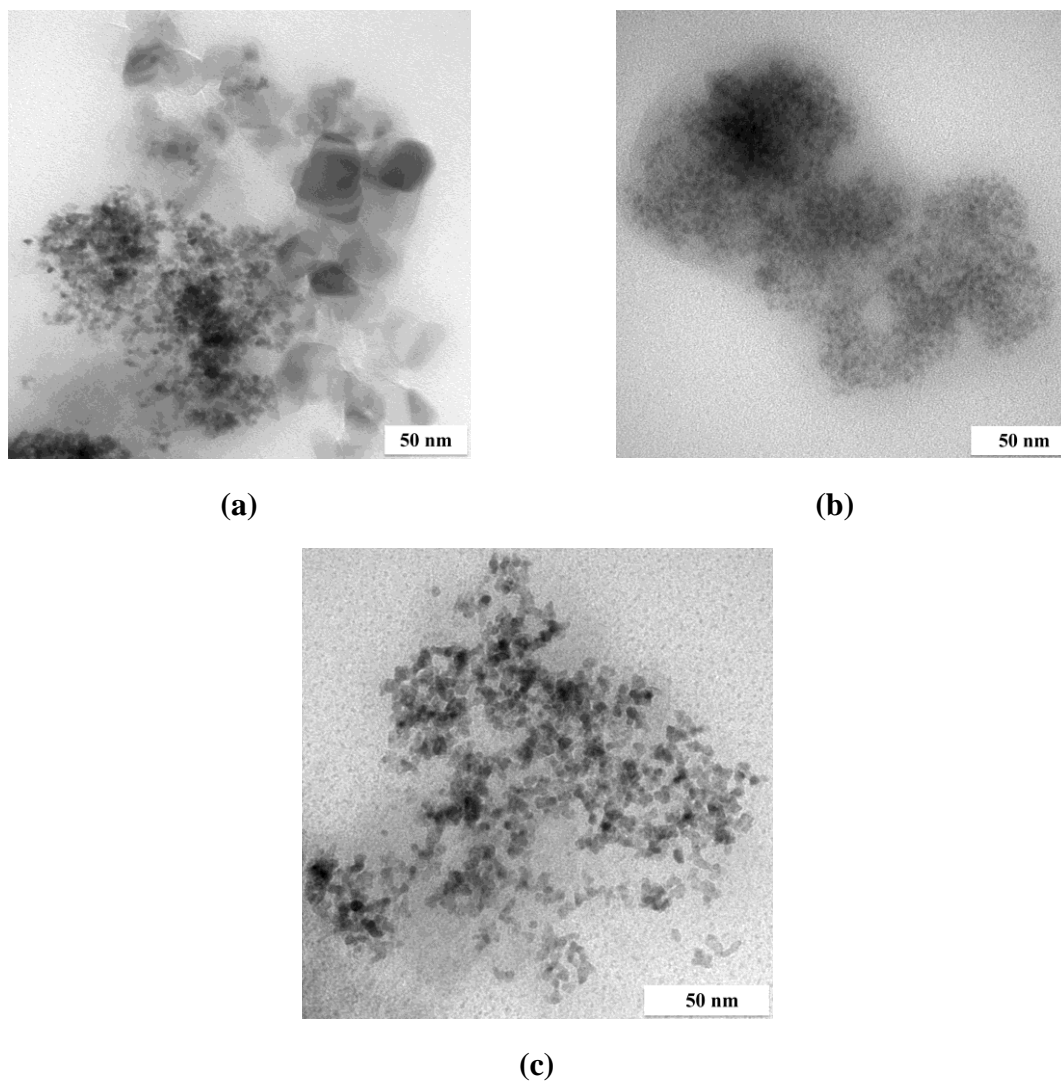


Rysunek 54. Analiza EDS Pt/Fe-NP strąconego z modelowego roztworu dwuskładnikowego (stosunek molowy PGM:PVP:AA 1:1:1)

Na SEM-EDS widoczne jest zgrupowanie nanocząstek platyny (zielone punkty) świadczące o tworzeniu przez Pt-NP aglomeratów. Położenie platyny nie pokrywa się z obecnością chloru, co świadczy o otrzymaniu Pt w formie metalicznej

bez zaadsorbowanego chloru na powierzchni. Na obrazie widoczne jest także niewielkie skupisko Fe które, podobnie jak Pt, nie pokrywa się z położeniem innych pierwiastków.

Obrazy TEM nanocząstek strąconych z roztworów rzeczywistych R1ER, R5.1ER i R5.2ER pokazano na rysunku 55.



Rysunek 55. Obrazy TEM (a) Pt/Fe-NP z roztworu R1ER, (b) Pd/Fe/Pt-NP z roztworu R5.1ER i (c) Pt/Fe/Pd-NP z roztworu R5.2ER (stosunek molowy PGM:PVP:reduktor wynosił 1:1:2 lub 1:1:10, reduktor: NaBH_4)

W przypadku strącania z rzeczywistych roztworów wieloskładnikowych wielkość pojedynczej nanocząstki nie przekracza 5 nm, podobnie jak rozmiar NP strąconych z roztworów modelowych. Materiały otrzymane z roztworów R1ER i R5.2ER są podobne do siebie oraz do katalizatorów syntezowanych z roztworów modelowych pod względem wielkości i wyglądu aglomeratów (rysunek 55), natomiast na wszystkich

obrazach Pd/Fe/Pt-NP (strącone z roztworu R5.1ER) widoczna jest otoczka wokół cząstek. Ponadto nie można zobaczyć pełnego zarysu NP, ponieważ pojedyncze cząstki wyglądają na „rozmyte”, przez co nie można oszacować wielkości pojedynczej cząstki.

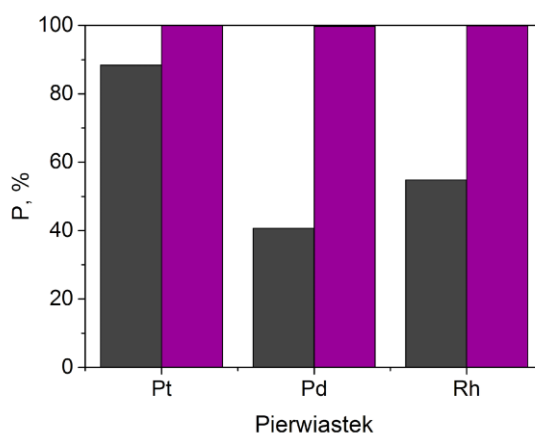
V.7. Strącanie katalizatora PGM@TiO₂

W badaniach skupiono się nad TiO₂ jako nośnikiem PGM ze względu na jego dużą powierzchnię właściwą i silne oddziaływanie z nanocząsteczkami metali. Ponadto TiO₂ ma dobrą odporność mechaniczną i stabilność w środowiskach kwaśnych i utleniających. W rozdziale przedstawiono strącanie PGM na nośniku TiO₂ z roztworów modelowych jednoskładnikowych i rzeczywistych.

V.7.1. Strącanie z roztworów modelowych

V.7.1.1. Wpływ pH na strącanie PGM@TiO₂

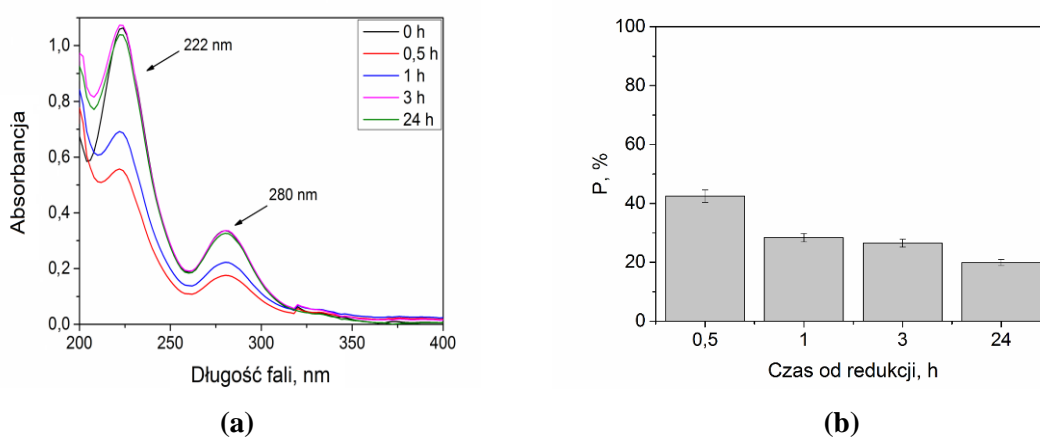
Przeprowadzono próby strącania NP na nośniku TiO₂ bezpośrednio z kwaśnych roztworów jednoskładnikowych, bez regulacji pH (pH < 0,5) po dodaniu reduktora i porównano ich wynik z wydajnością strącania PGM w pH 7-8. W badaniach nad wpływem pH na strącanie PGM do roztworu po strączeniu nie dodano nośnika TiO₂ w celu wykonania widm UV-Vis otrzymanych roztworów. Wydajność strącania Pt, Pd i Rh w następujących warunkach: stosunek molowy PGM:PVP:NaBH₄ wynosił 1:1:2 dla Pt i Pd lub 1:1:10 dla Rh, przedstawiono na rysunku 56.



Rysunek 56. Wydajność strącania (P) Pt, Pd i Rh bez regulacji pH < 0,5 (■) i przy pH 7-8 (■)

pH roztworu prekursora metalu ma ogromne znaczenie podczas etapu redukcji, ponieważ bezpośrednio wpływa na stopień hydrolizy prekursora. Zatem w zależności od pH prekursora metalu strącone cząstki mogą mieć różne rozmiary, np. wraz ze wzrostem wartości pH ligand chlorkowy jest zastępowany ligandem hydroksylowym. Ponadto, w przypadku osadzenia NP na nośniku, zmiana pH może wpływać na osadzenie strąconych cząstek na powierzchni lub wewnątrz porów nośnika, w zależności od rodzaju oddziaływań zachodzących między nośnikiem a cząstkami prekursora metalu [231]. Biorąc pod uwagę wpływ pH na wydajność redukcji PGM-TiO₂ etap strącania przeprowadzono bez regulacji pH w środowisku kwaśnym (pH < 0,5) i z regulacją pH (pH 7-8) (rysunek 56).

Wyniki przedstawione na rysunek 56 pokazały, że zmiana pH z kwasowego na pH 7-8 nie wpłynęła znacząco na wydajność redukcji Pt, jednak zaobserwowano znaczne różnice w przypadku wydajności redukcji Pd i Rh. W obu tych przypadkach, przy pH < 0,5, wydajność strącania Pd i Rh nie przekroczyła 40%, ale po zwiększeniu pH do 7-8 Pd i Rh strącały się ilościowo (100%). Po strąceniu nanocząstek Pd i Rh bez regulacji pH zauważono także, że roztwór zmieniał z czasem kolor z bezbarwnego na brązowy, co sugeruje, że strącony materiał rozpuszczał się w czasie. pH roztworu (<0,5) po dodaniu reduktora nie uległo znacząco zmianie. Aby potwierdzić, czy otrzymane Pd-NP rozpuszczały się w czasie przechowywania, próbkę z zawieszonymi w niej nanocząstkami pozostawiono i pobrano roztwór po 0, 5, 1, 3 i 24 godzinach od zakończenia strącania (redukcji) (rysunek 57).

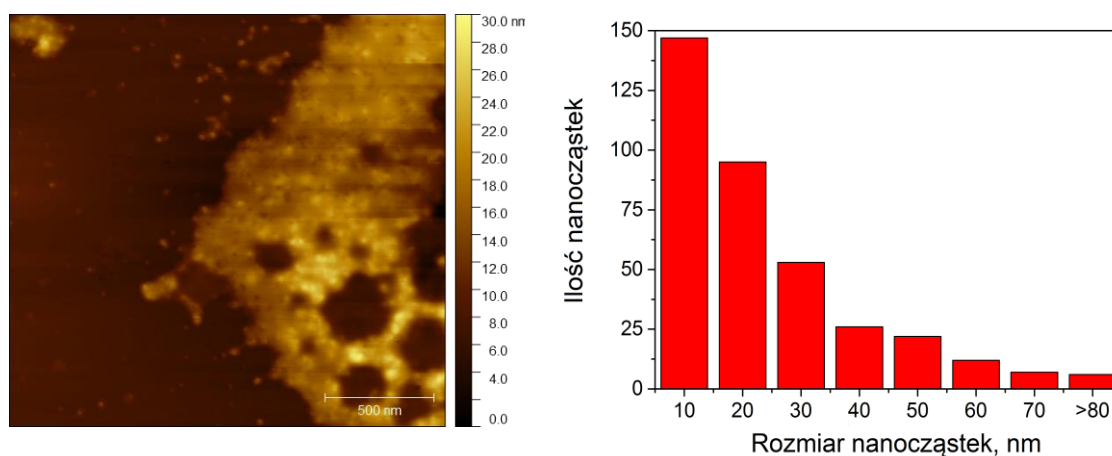


Rysunek 57. (a) Widma UV-Vis roztworu zawierającego Pd-NP pobranego w różnych odstępach czasu od zakończenia redukcji (stosunek molowy Pd:PVP:NaBH₄ wynosił 1:1:2) i (b) zmiana wydajności strącania Pd w trakcie przechowywania roztworu po redukcji

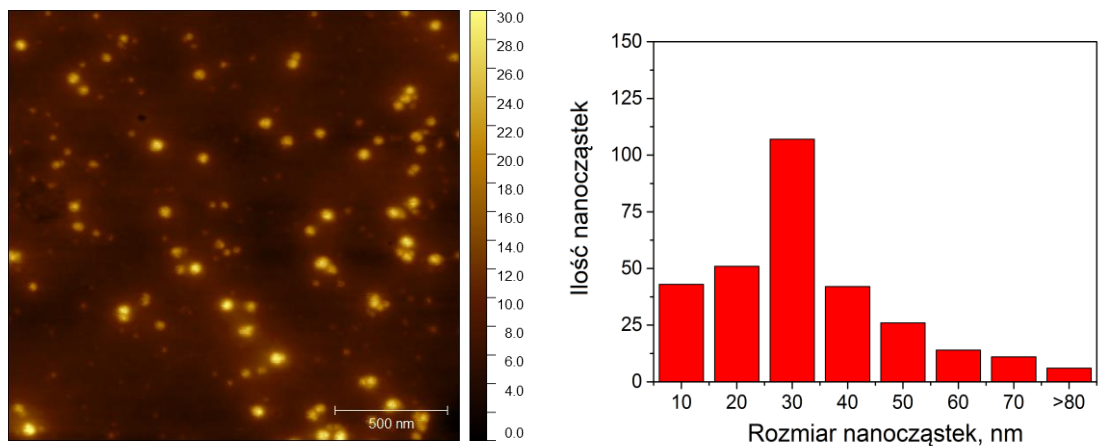
W warunkach kwaśnych ($\text{pH} < 0,5$) w roztworach chlorkowych Pd(II) występuje w postaci tetrachlorokompleksu $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ z charakterystycznym maksimum absorbancji przy 222 i 278 nm (rysunek 57a) [232]. Porównano widma UV-Vis roztworu prekursora przed redukcją (0 h), roztworu bez regulacji pH bezpośrednio po redukcji Pd i w pewnych odstępach czasu od zakończenia strącania (0,5 do 24 godzin). Wykazano, że po 24 h od zakończenia redukcji wydajność strącania Pd-NP uległa zmianie i zmniejszyła się z początkowego 40 do 20%. Taka zmiana wskazuje na to, że po zakończonej redukcji Pd-NP, strącone w środowisku kwaśnym, częściowo rozpuszczają się i Pd wraca do wyjściowej postaci tetrachlorokompleksu ($\text{pH} < 0,5$). Po 3 h od strącenia widmo roztworu po strąceniu pokrywa się z widmem roztworu przed reakcją. W celu zapobiegania rozpuszczaniu nanocząstek metali w kwaśnych roztworach w czasie, pH podczas etapu strącania zwiększono do odczynu obojętno-zasadowego ($\text{pH} 7-8$) w dalszych eksperymentach.

V.7.1.2. Charakterystyka PGM@TiO₂ otrzymanych z roztworów modelowych

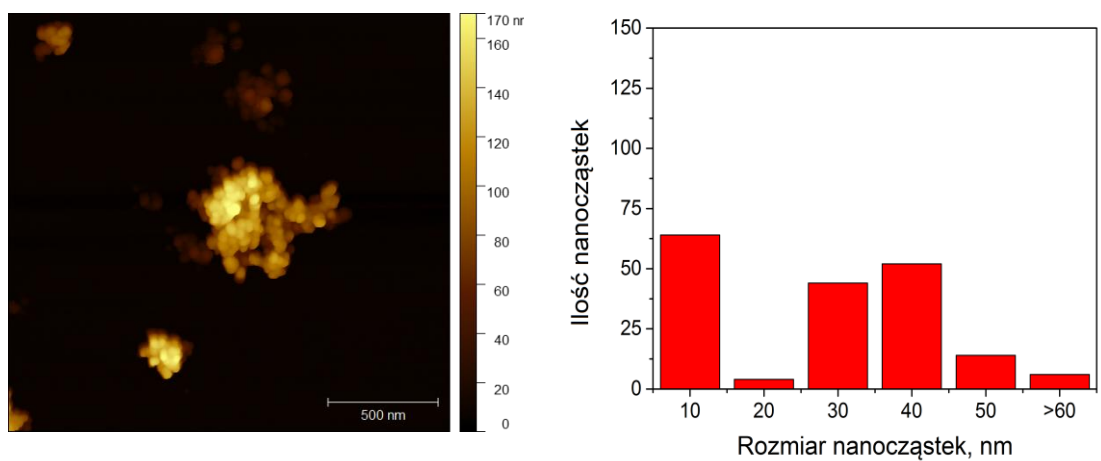
W tym rozdziale do wodnych roztworów PGM-NP po redukcji dodano TiO₂ w celu osadzenia strąconych NP na nośniku. Rozkład wielkości cząstek nośnika TiO₂ i otrzymanych PGM@TiO₂ określono na podstawie obrazów AFM (rysunek 58).



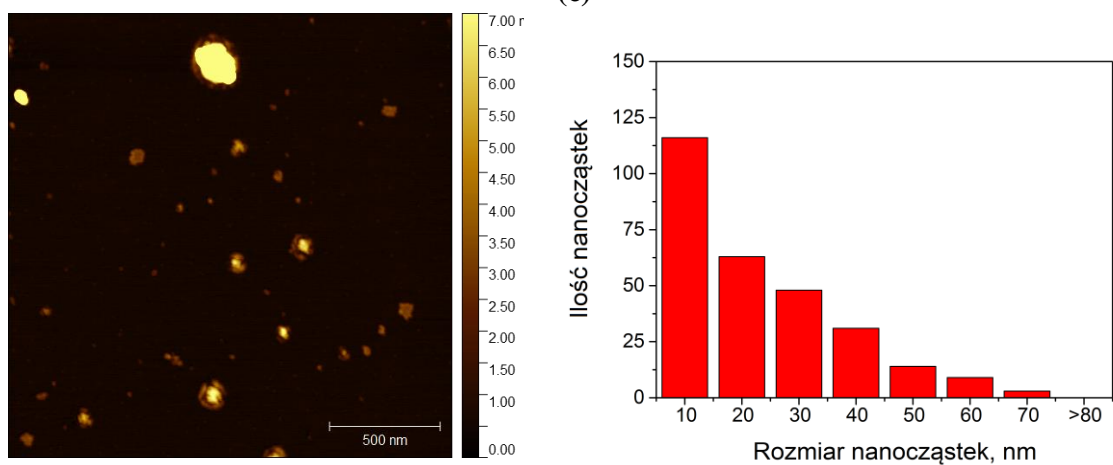
(a)



(b)



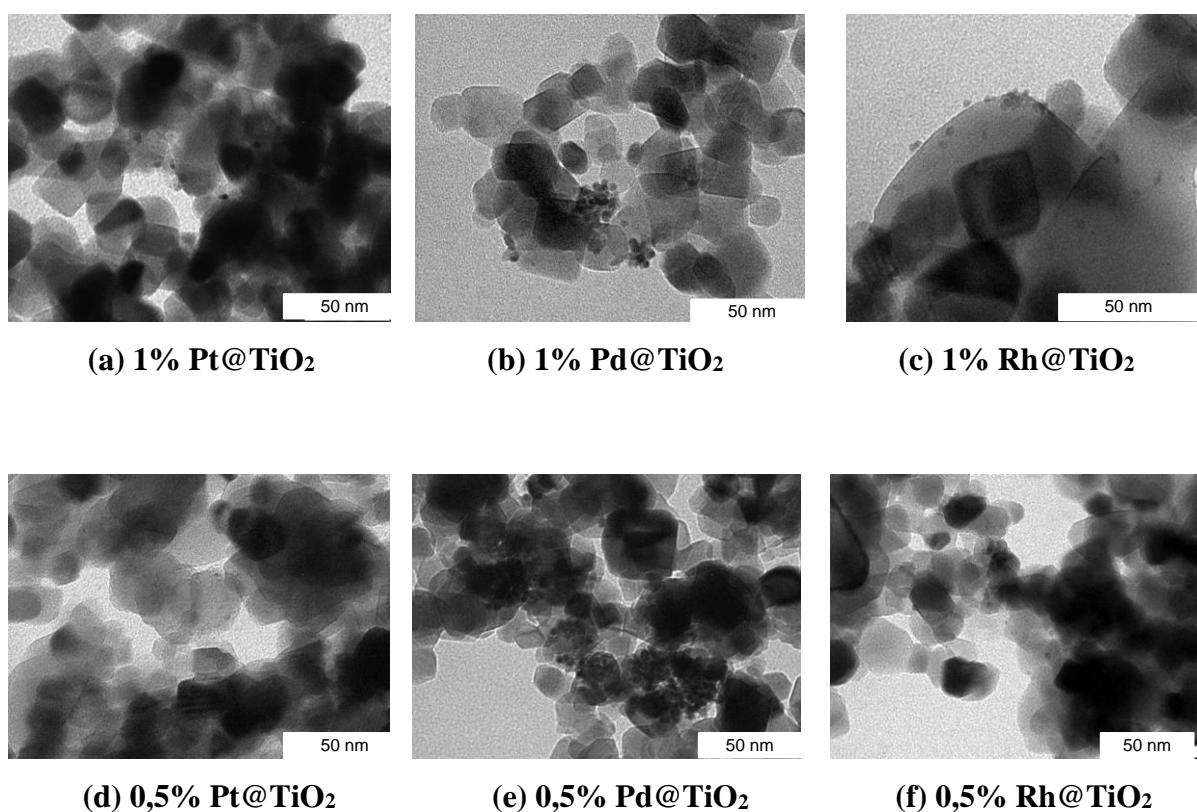
(c)



(d)

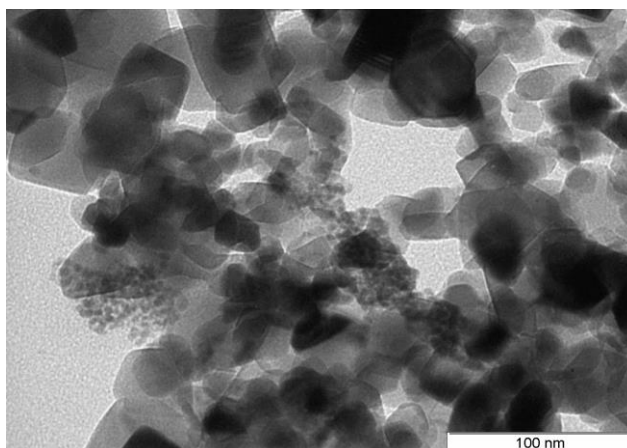
Rysunek 58. Obrazy AFM i rozkład wielkości cząstek określony na podstawie AFM (a) TiO₂, (b) 1% Pt@TiO₂, (c) 1% Pd@TiO₂ i (d) 1% Rh@TiO₂ przygotowane z regulacją pH do 7-8

Na podstawie zdjęć AFM oszacowano średnią wielkość cząstek TiO_2 na poniżej 40 nm przed osadzaniem nanocząstek PGM i po osadzeniu, co wskazuje, że nośnik TiO_2 był stabilny podczas osadzania i nie tworzył dużych aglomeratów. Ponadto, aby potwierdzić osadzanie PGM-NP na TiO_2 strąconych z roztworu modelowych jednoskładnikowych z regulacją pH do 7-8, wykonano obrazy mikroskopowe TEM (rysunek 59).



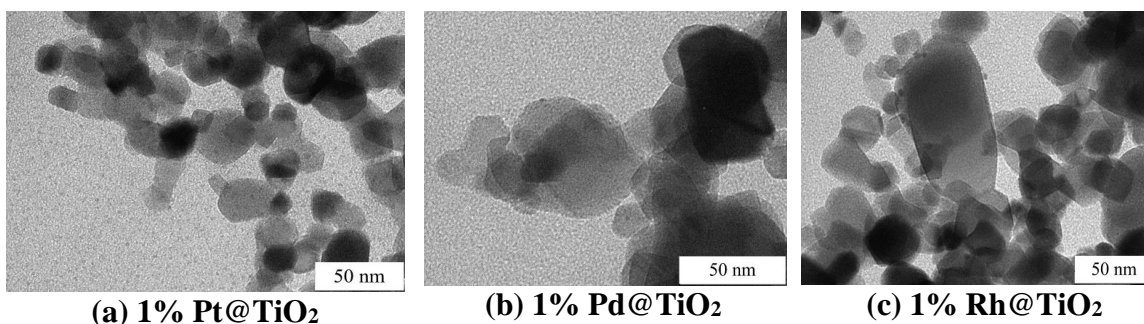
Rysunek 59. Obrazy TEM próbek (a, b i c) z 1% PGM i (d, e i f) 0,5% PGM na nośniku TiO_2

Po osadzeniu PGM-NP na TiO_2 , cząstki tworzyły rozbudowane struktury. W przypadku 1% Rh@ TiO_2 wykryto małe agregaty, natomiast 1% Pd@ TiO_2 tworzy duże aglomeraty o średnicy do 600 nm. Obrazów TEM nie wykonano w przypadku próbek zawierających 0,1% PGM ze względu na niską zawartość metali w materiałach. Obrazy TEM wykonano także dla próbki zawierającej 1% Pd@ TiO_2 strąconej z 0,1 M tiomocznika w 0,5 M HCl ze względu na to, że roztwór rzeczywisty R5.1ER był reekstrahowany tiomocznikiem w HCl (rysunek 60).



Rysunek 60. Obrazy TEM próbki 1% Pd@TiO₂ strąconej z 0,1 M tiomocznika w 0,5 M HCl

Materiał otrzymany po osadzeniu NP strąconych z kwaśnego roztworu 0,1 M tiomocznika różnił się od 1% Pd@TiO₂ otrzymanego z roztworu 0,5 M HCl tym, że NP osadzone na nośniku były mniejsze i bardziej asymetryczne. Jednak w obu przypadkach widoczne są rozległe aglomeraty Pd. Obrazy TEM wykonano także dla materiałów bez regulacji pH podczas strącania (rysunek 61).



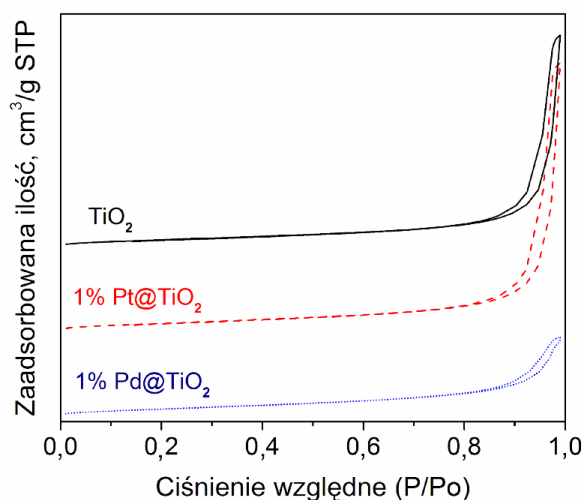
Rysunek 61. Obrazy TEM próbek po redukcji bez regulacji pH zawierających 1% PGM@TiO₂

Obrazy TEM PGM@TiO₂ materiałów wytworzonych bez regulacji pH potwierdziły, że cząstki TiO₂ mają podobny kształt. Na obrazach TEM (rysunek 61) Pt i Pd-NP widoczne są tylko punktowo. Wielkość cząstek Pt i Pd strąconych bez regulowania pH (pH < 0,5) wynosiła poniżej 2 nm i była znacznie mniejsza, niż cząstek wytworzonych w pH 7–8. Rh-NP były dobrze zdyspergowane na powierzchni TiO₂ i nie tworzyły aglomeratów.

Podobne wyniki uzyskali inni badacze [233]. Kiedy Pd zsyntetyzowano na nośniku SiO₂ przy użyciu roztworów HCl o różnych stężeniach (od 0,1 do 5 M),

zaobserwowano, że wysokie stężenia H^+ i Cl^- wpływają na dyspersję, wielkość i rozkład nanocząstek Pd na SiO_2 . Gdy stężenie HCl zwiększono z 0,1 do 2 M, wielkość cząstek Pd drastycznie spadła z 24,2 do 5,6 nm z powodu silniejszych oddziaływań elektrostatycznych między metalem a nośnikiem. W próbkach $Pt@TiO_2$ (rysunki 59a i d) i $Rh@TiO_2$ (rysunki 59c i f) Pt i Rh-NP były dobrze rozproszone na nośniku TiO_2 , podczas gdy duże skupiska tych nanocząstek były widoczne w przypadku $Pd@TiO_2$ (rysunki 59b i e oraz 60). Podobne zjawisko powstawania aglomeratów odnotowano dla próbek Pt lub $Pd@TiO_2$ uzyskanych metodami zol-żel, impregnacji na mokro i hydrotermalnie [234-236]. Mechanizm aglomeracji jest związany z niestabilnością termodynamiczną NP, nadmiarem energii powierzchniowej, pH roztworu i siłą jonową roztworu. W związku z tym stopień aglomeracji zależy od etapu zarodkowania i wzrostu cząstek, co determinuje ostateczną wielkość i morfologię otrzymanych NP [201, 237]. Podczas strącania nanocząstek metali na etapie zarodkowania powstają liczne małe kryształy, które są zdolne do tworzenia bardziej stabilnych termodynamicznie cząstek, co prowadzi do tworzenia aglomeratów. Małe cząsteczki metalu w tym przypadku Pd-NP mają wysoką energię powierzchniową, dlatego są bardziej podatne na aglomerację ze względu na termodynamikę [211, 238]. Wysoka energia powierzchni Pd-NP wyjaśniałaby, dlaczego Pd-NP tworzą bardziej rozbudowane aglomeraty niż Pt i Rh-NP.

W celu dodatkowego scharakteryzowania materiału wykonano izotermę adsorpcji-desorpcji azotu na samym nośniku TiO_2 , a także 1% $Pt@TiO_2$ i 1% $Pd@TiO_2$ (rysunek 62).



Rysunek 62. Izotermy adsorpcji - desorpcji N_2 na TiO_2 , 1% $Pt@TiO_2$ i 1% $Pd@TiO_2$

Wyniki badań wskazują, że materiały należą do typu IV (zgodnie z klasyfikacją IUPAC), co wskazuje na to, że mezoporowata struktura TiO₂ została zachowana po osadzeniu Pt lub Pd-NP. Izotermy tego typu wskazują na słabą adsorpcję przy niskim ciśnieniu względnym i pętlę histerezy typu H1 przy wyższym ciśnieniu względnym (P/P₀ = 0,80-0,90), co sugeruje, że materiał jest mezoporowaty z dobrze zdefiniowanymi cylindrycznymi kanałami porów. Pole powierzchni właściwej wyznaczone metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (BET), średnią średnicę porów i całkowitą objętość porów badanych materiałów przedstawiono w tabeli 56.

Tabela 56. Właściwości strukturalne nośnika TiO₂, 1% Pt@TiO₂ i 1% Pd@TiO₂

Material	BET powierzchnia (m²/g)	BJT objętość porów (cm³/g)	BJT średnica porów (nm)	Powierzchnia mikroporów (m²/g)
TiO ₂	53,40	0,15	11,20	2,268
1% Pt@TiO ₂	43,96	0,38	34,67	*
1% Pd@TiO ₂	52,22	0,49	33,89	1,724

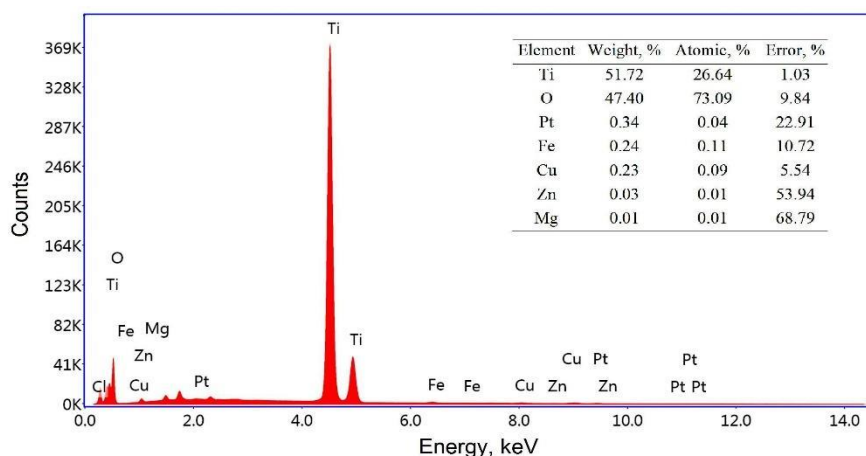
* Nie podano powierzchni mikroporów, ponieważ albo objętość mikroporów była ujemna, albo obliczona powierzchnia zewnętrzna była większa niż całkowita powierzchnia. BJT – analiza powierzchni Barret-Joyner-Halenda

Komercyjny TiO₂ stosowany jako nośnik dla PGM-NP ma powierzchnię właściwą 53,4 m²/g, typową dla mezoporowatego TiO₂ (~49,8 m²/g). Po osadzeniu Pd na nośnik TiO₂ powierzchnia ta nieznacznie zmniejszyła się do 52,22 m²/g, natomiast w przypadku osadzenia Pt spadek był bardziej znaczący, do 43,96 m²/g. Zmniejszenie powierzchni właściwej po osadzeniu PGM-NP można skorelować z zamknięciem mikroporów w TiO₂, co potwierdził pomiar izotermy N₂.

V.7.2. Strącanie PGM@TiO₂ z roztworów rzeczywistych

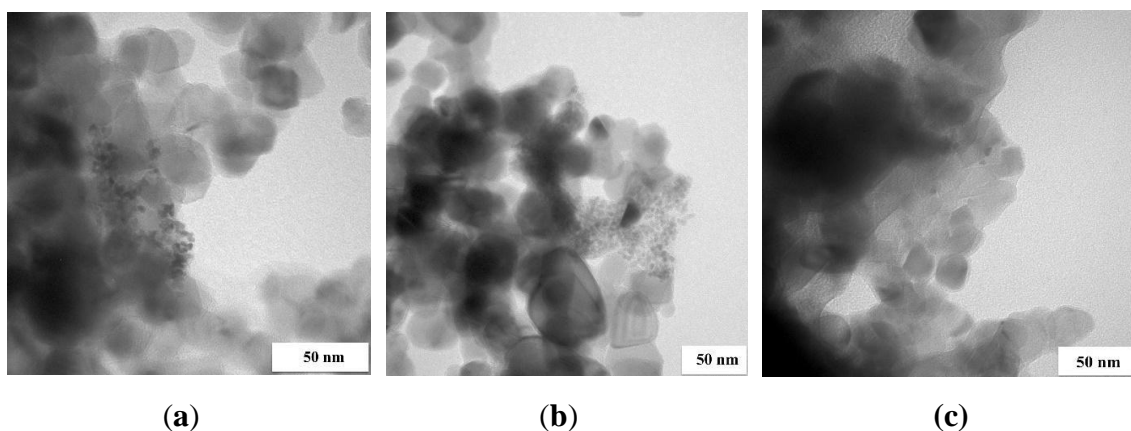
Podjęto także próby strącania PGM@TiO₂ z roztworów rzeczywistych po oczyszczeniu za pomocą ekstrakcji-reekstrakcji. Problemem podczas strącania PGM-NP z rzeczywistych roztworów jest duża kwasowość tych roztworów (pH < 0,5), podczas gdy do skutecznej redukcji jonów metali wymaganej jest pH 7-8 oraz obecność towarzyszących/zanieczyszczających jonów metali nieszlachetnych. Jako roztwory wyjściowe zastosowano roztwory R1ER, R5.1ER i R5.2ER po reekstrakcji PGM, a stężenie jonów metali przedstawiono w tabeli 53. Wydajność redukcji Pt-NP, Pd-NP

i Pt/Fe/Pd na nośniku TiO_2 z rzeczywistego roztworu wyniosła 100%. Wykonano widmo SEM-EDS materiału syntezowanego z roztworu R1ER (rysunek 63).



Rysunek 63. Widmo SEM-EDS Pt@ TiO_2 strąconego z rzeczywistego roztworu R1ER

Widmo SEM-EDS potwierdziło, że niewielkie ilości Fe, Cu i Zn obecne w roztworze R1ER zostały osadzone na TiO_2 wraz z Pt. W celu scharakteryzowania syntezowanych materiałów wykonano obrazy TEM otrzymanych cząstek (rysunek 64).



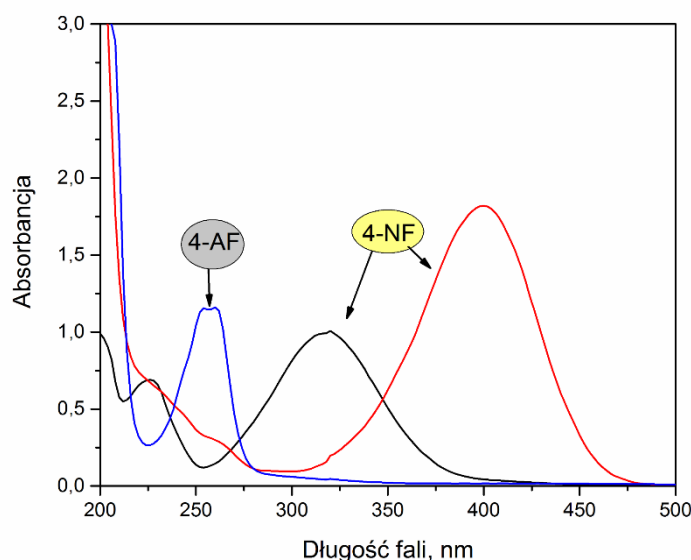
Rysunek 64. Obrazy TEM (a) Pt/Fe-NP z roztworu R1ER, (b) Pd/Fe/Pt-NP z roztworu R5.1ER i (c) Pt/Fe/Pd-NP z roztworu R5.2ER na nośniku TiO_2

Wielkość PGM-NP, podobnie jak dla osadów strąconych z roztworów modelowych jednoskładnikowych, nie przekroczyła 5 nm. Na obrazie TEM katalizatora syntezowanego z roztworu R5.1ER, czyli w obecności tiomocznika, widoczna jest „otoczka“ wokół PGM-NP, widoczna także na obrazach katalizatora otrzymanych z tego samego roztworu (rysunek 55) bez nośnika. Dodatkowo, podobnie jak w przypadku NP bez nośnika z roztworów modelowych i rzeczywistych, Pt-NP aglomerowały, a także pojawiały się długie łańcuchy. NP osadzone z roztworu R5.2ER były dobrze zdyspergowane na powierzchni TiO_2 .

V.8. Reakcja redukcji 4-NF do 4-AF

V.8.1. Reakcja z użyciem katalizatora jednoskładnikowego

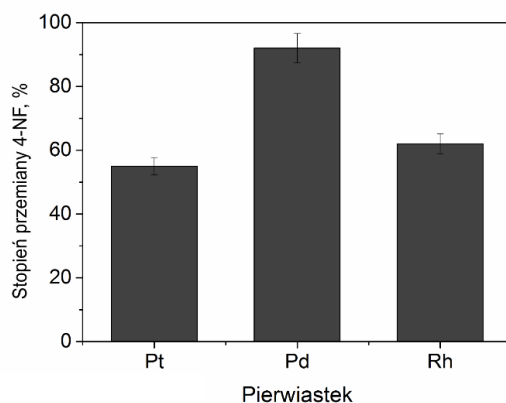
Aktywność katalityczną otrzymanych materiałów zbadano w reakcji katalitycznej redukcji nitrofenolu (4-NF) do aminofenolu (4-AF) w obecności NaBH_4 . Ze względu na zmianę rodzaju mechanizmu reakcji redukcji 4-NF wraz ze wzrostem pH z reakcji indukowanej wodorkiem boru na redukcję indukowaną wodorem cząsteczkowym, w trakcie badań zastosowano dwa różne pH 11 i 14 [239]. Zasadowe pH reakcji zostało wybrane ze względu na to, że w niższym pH, obojętno-kwaśnym 4-nitrofenol jest deprotonowany ($\text{pK}_a = 7,1$) [240-242], co ma bezpośredni wpływ na położenie maksimum charakterystycznego dla 4-NF (rysunek 65). Wykonano także widmo 4-AF w pH 11 (rysunek 65).



Rysunek 66. Widma UV-Vis 4-NF w pH 7 (czarna linia) i 11 (czerwona linia) oraz 4-AF w pH 11

Widoczne na rysunku 66 maksima przy 317 nm i 400 nm odpowiadają obecności różnych form 4-NF występujących odpowiednio w pH 7 i 11 [243]. Spowodowane jest to deprotonizacją 4-NF, ze względu na to reakcję prowadzono w $\text{pH} > 11$ w celu uzyskania powtarzalnego widma wyjściowego. Przeprowadzono także reakcję redukcji samego 4-NF z NaBH_4 , jednak po 30 min nie była widoczna żadna zmiana, co zauważyli także inni badacze [244].

Na rysunku 66 przedstawiono wyniki redukcji 4-NF do 4-AF z użyciem 1 mg katalizatora jednoskładnikowego w pH 11 po 30 minutach.



Rysunek 66. Stopień przemiany 4-NF w pH 11 z użyciem 1 mg katalizatora PGM-NP po 30 min

Najlepszą aktywność katalityczną po 30 minutach prowadzenia reakcji wykazał Pd-NP, po zastosowaniu którego powyżej 90% 4-NF uległo przemianie. Natomiast Pt i Rh-NP wykazały niższą aktywność katalityczną, a stopień przemiany 4-NF był poniżej 63%. Aktywność katalityczną NP metali można przedstawić następująco Pd > Rh > Pt.

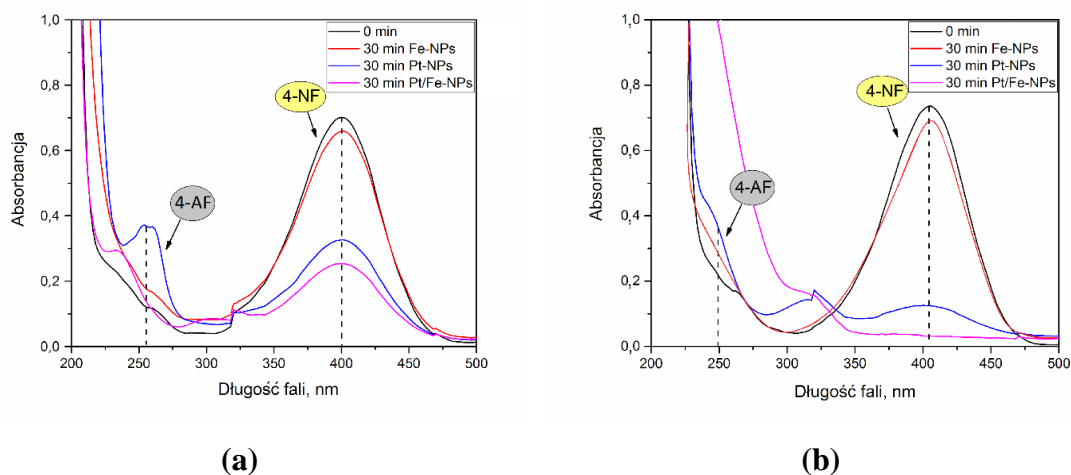
V.8.2. Reakcja z użyciem katalizatora dwu- lub trzyskładnikowego

W roztworze rzeczywistym oprócz PGM były obecne jony innych metali nieszlachetnych, w tym znaczne ilości jonów Fe, które zredukowały się wraz z PGM i obecne są w syntezowanych katalizatorach. Z tego powodu dalsze badania skoncentrowały się głównie na dodatku Fe do nowo syntetyzowanych PGM-NP z roztworów modelowych. W tabeli 57 przedstawiono stopień przemiany 4-NF w zależności od ilości i rodzaju PGM/Fe-NP.

Tabela 57. Stopień przemiany 4-NF w pH 11 i 14, w zależności od rodzaju i ilości PGM/Fe-NP, użytych jako katalizator

Ilość katalizatora, mg	Stopień przemiany 4-NF, %		
	pH 11/14		
	Pt/Fe	Pd/Fe	Rh/Fe
1	64/96	100/100	100/97
2	100/96	100/96	100/95
3	100/96	100/96	100/96

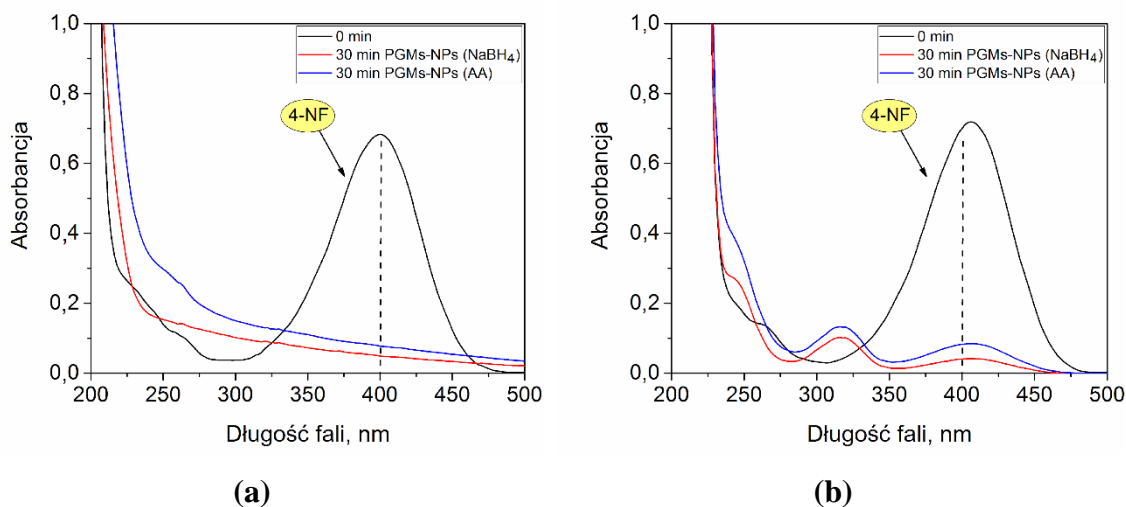
Zaobserwowano, że prowadzenie reakcji redukcji 4-nitrofenolu w pH 14 skutkowało poprawą konwersji 4-NF w obecności katalizatora Pt/Fe NP w porównaniu do pH 11. Na rysunku 67 przedstawiono widma UV-Vis reakcji redukcji 4-NF przy użyciu Pt-NP, Fe-NP i Pt/Fe-NP jako katalizatora.



Rysunek 67. Widma UV-Vis roztworów 4-NF przy pH (a) 11 i (b) 14 po reakcji redukcji katalizowanej przez 1 mg Fe-NP, Pt-NP i Pt/Fe-NP po 30 min

Zastosowane w reakcji redukcji nanocząstki Pt i Pt/Fe-NP mają właściwości katalityczne. Po 30 minutach reakcji redukcji 4-NF wobec katalizatorów jednoskładnikowych w pH 11 i 14 stopień przemiany wynosił odpowiednio 5 i 8% dla Fe-NP, 52 i 85% dla Pt-NP. Zastosowanie dwuskładnikowego katalizatora Pt/Fe-NP poprawiło konwersję substratu o 15 punktów procentowych. Stwierdzono, że obecność Fe w katalizatorach nie wpływa negatywnie na efektywność redukcji 4-NF, a tym samym na aktywność katalizatora.

Sprawdzono aktywność katalityczną syntezowanego katalizatora zawierającego Pt/Pd/Rh-NP z roztworu modelowego po strąceniu za pomocą AA i NaBH_4 . Rysunek 68 przedstawia widma UV-Vis zarejestrowane podczas reakcji redukcji 4-NF w obecności katalizatora trzyskładnikowego.



Rysunek 68. Widmo UV-Vis roztworu 4-NF w pH (a) 11 i (b) 14 po reakcji redukcji katalizowanej 1 mg katalizatora z roztworu trzyskładnikowego syntezowanego przez redukcję NaBH_4 , AA po 30 min

We wszystkich widmach UV-Vis po 30 minutach reakcji maksimum 4-NF znacznie zmalało, a stopień przemiany 4-NF w obecności wszystkich badanych katalizatorów był powyżej 80% (tabela 58). Katalizatory, w których podczas strącania wykorzystano reduktor AA, charakteryzowały się niewiele gorszą aktywnością katalityczną w reakcji redukcji 4-NF do 4-AF. W porównaniu do aktywności Pt i Rh-NP otrzymanych z roztworów jednoskładnikowych widać, że obecność innych PGM w nanocząstkach pozytywnie wpływa na aktywność katalityczną wytworzonych materiałów.

Tabela 58. Stopień przemiany 4-NF w pH 11 i 14 dla katalizatora trójskładnikowego. Masa katalizatora: 1 mg, objętość roztworu 5 cm^3

Reduktor	Stopień przemiany 4-NF, %	
	pH 11/14	
	Pt/Pd/Rh	
AA	89/88	
NaBH_4	93/94	

Nie dosyć, że NaBH_4 okazał się lepszym reduktorem Pt, Pd i Rh niż AA, to nanocząstki wytworzone przez redukcję borowodorkiem były bardziej aktywne katalitycznie.

V.8.3. Reakcja z użyciem katalizatora PGM@TiO₂ z roztworu modelowego

Zbadano aktywność katalityczną PGM@TiO₂ i oszacowano ją na podstawie stopnia konwersji 4-NF. Reakcję redukcji 4-NF prowadzono w pH 11 lub 14 w celu utrzymania w roztworze 4-NF w postaci anionowej. W tabeli 59 przedstawiono średnie wartości stopnia przemiany 4-NF w pH 11 dla PGM@TiO₂ z różną zawartością PGM w materiale.

Tabela 59. Średnie wartości stopnia przemiany 4-NF uzyskane w obecności 0,1, 0,5 lub 1% katalizatorów PGM@TiO₂

Zawartość PGM, wag%	Stopień przemiany 4-NF, %		
	Pt@TiO ₂	Pd@TiO ₂	Rh@TiO ₂
	pH 11		
1,0	13±5,8	98±0,1	44±4,8
0,5	17±2,2	96±0,1	73±3,8
0,1	6±3,0	11±0,5	40±2,4

Warunki reakcji: 6 mg katalizatora, czas reakcji 30 min, temperatura otoczenia, środowisko reakcji pH 11.

Dla testowanego 0,1% PGM@TiO₂ stopień przemiany 4-NF był niski, odpowiednio 6, 11 i 40% dla Pt@TiO₂, Pd@TiO₂ i Rh@TiO₂. Wyniki te potwierdziły, że 0,1% zawartość PGM w materiale PGM@TiO₂ była zbyt niska, aby katalizator efektywnie działał. Najwyższy stopień przemiany 4-NF uzyskano po zastosowaniu 1% Pd@TiO₂, a następnie 0,5% Pd@TiO₂ i 0,5% Rh@TiO₂, osiągając odpowiednio 98, 96 i 73%. Wyniki te wskazują na to, że Pd@TiO₂ ma wyższą aktywność katalityczną niż Pt@TiO₂, prawdopodobnie z powodu większej powierzchni (52,22 m²/g) Pd@TiO₂ w porównaniu z Pt@TiO₂ (43,96 m²/g) (tabela 56). Znacznie niższy stopień przemiany 4-NF uzyskano przy użyciu 1% Rh@TiO₂ w porównaniu z 0,5% Rh@TiO₂. Może to wynikać z agregacji Rh-NP, widocznej na obrazach TEM (rysunek 59), a tym samym ograniczenia dostępu do miejsc aktywnych katalizatora.

Wpływ czasu reakcji na redukcję 4-NF w obecności 1% PGM@TiO₂ prowadzono w pH 11 (tabela 60) lub pH 14 (tabela 61).

Tabela 60. Średnie wartości stopnia przemiany 4-NF uzyskane w obecności 1% PGM@TiO₂ po 5, 15, 30 minutach od rozpoczęcia reakcji

Czas, min	Stopień przemiany 4-NF, %		
	Pt@TiO ₂	Pd@TiO ₂	Rh@TiO ₂
	pH 11		
5	1±5,8	88±0,1	28±4,8
15	10±5,8	96±0,1	37±4,8
30	13±5,8	98±0,1	44±4,8

Warunki reakcji: 6 mg katalizatora, temperatura otoczenia, objętość roztworu 5 cm³.

Zgodnie z oczekiwaniami, stężenie 4-NF zmniejszało się w miarę upływu czasu prowadzenia reakcji. W reakcji katalizowanej za pomocą 1% Pd@TiO₂ już po 5 min konwersja 4-NF wzrosła do 90% i po 15 min osiągnęła 96%. Zakończenie reakcji potwierdziła również zmiana zabarwienia roztworu z żółtego na bezbarwny. Reakcja redukcji 4-NF katalizowana za pomocą 1% Pt@TiO₂ i 1% Rh@TiO₂ przebiegała wolniej niż 1% Pd@TiO₂. Po 30 minutach stopień przemiany 4-NF wzrósł do 13% w obecności 1% Pt@TiO₂ i do 44% w obecności 1% Rh@TiO₂.

Tabela 61. Średnie wartości stopnia przemiany 4-NF uzyskane w obecności 1% PGM@TiO₂ w czasie reakcji

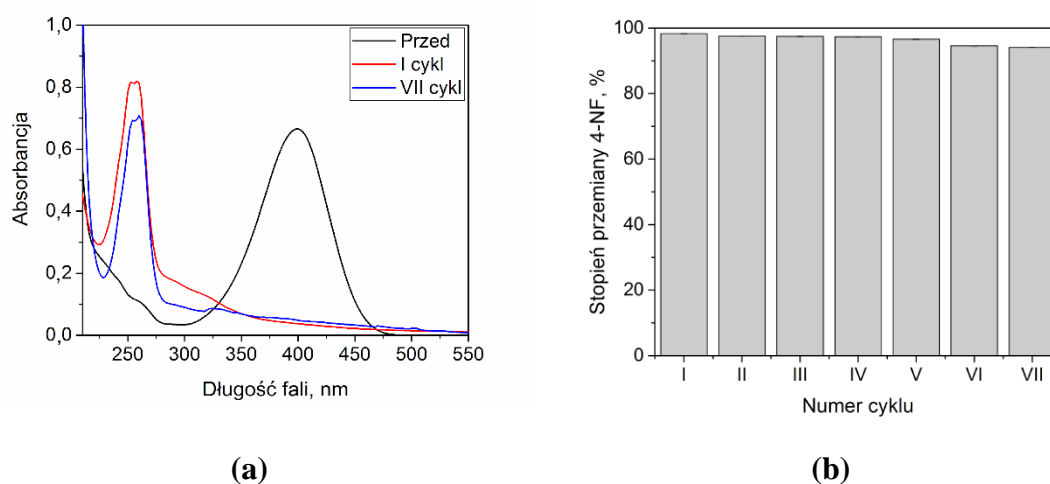
Czas, min	Stopień przemiany 4-NF, %		
	Pt@TiO ₂	Pd@TiO ₂	Rh@TiO ₂
	pH 14		
5	35±5,6	78±0,1	85±4,1
15	56±5,6	98±0,1	87±4,1
30	81±5,6	99±0,1	92±4,1

Warunki reakcji: 6 mg katalizatora, temperatura otoczenia, objętość roztworu 5 cm³.

Grzeschik i współpracownicy [239] zaobserwowali, że wartość pH medium reakcyjnego odgrywała kluczową rolę w kinetyce redukcji 4-NF do 4-AF, ponieważ pH silnie wpływało zarówno na stałą szybkości, jak i rząd reakcji. To zachowanie przypisywano zależnej od pH hydrolizie czynnika redukującego NaBH₄ w wodzie. Na etapie hydrolizy wodór cząsteczkowy był wytwarzany jako drugi czynnik redukujący i zidentyfikowano dwie ścieżki reakcji: powolna redukcja wodorkowa i szybka redukcja wodorem. W pH ≥ 13 zachodzi głównie reakcja indukowana przez wodorki (reakcja

pierwszego rzędu), podczas gdy w $\text{pH} \leq 10$ obserwuje się reakcję głównie indukowaną wodorem z ułamkowym rzędem reakcji niższym niż 1. W przypadku wyników uzyskanych w niniejszej pracy, $\text{pH} 14$ sprzyja szybszej i bardziej efektywnej redukcji 4-NF w obecności zastosowanych nanokatalizatorów niż $\text{pH} 11$.

Ze względu na największą aktywność katalityczną 1% Pd@TiO_2 zarówno w $\text{pH} 11$, jak i 14 (stopień przemiany 4-NF > 98%), ten katalizator wybrano do zbadania możliwości ponownego użycia w kilku cyklach redukcji 4-NF w $\text{pH} 11$ (rysunek 69).

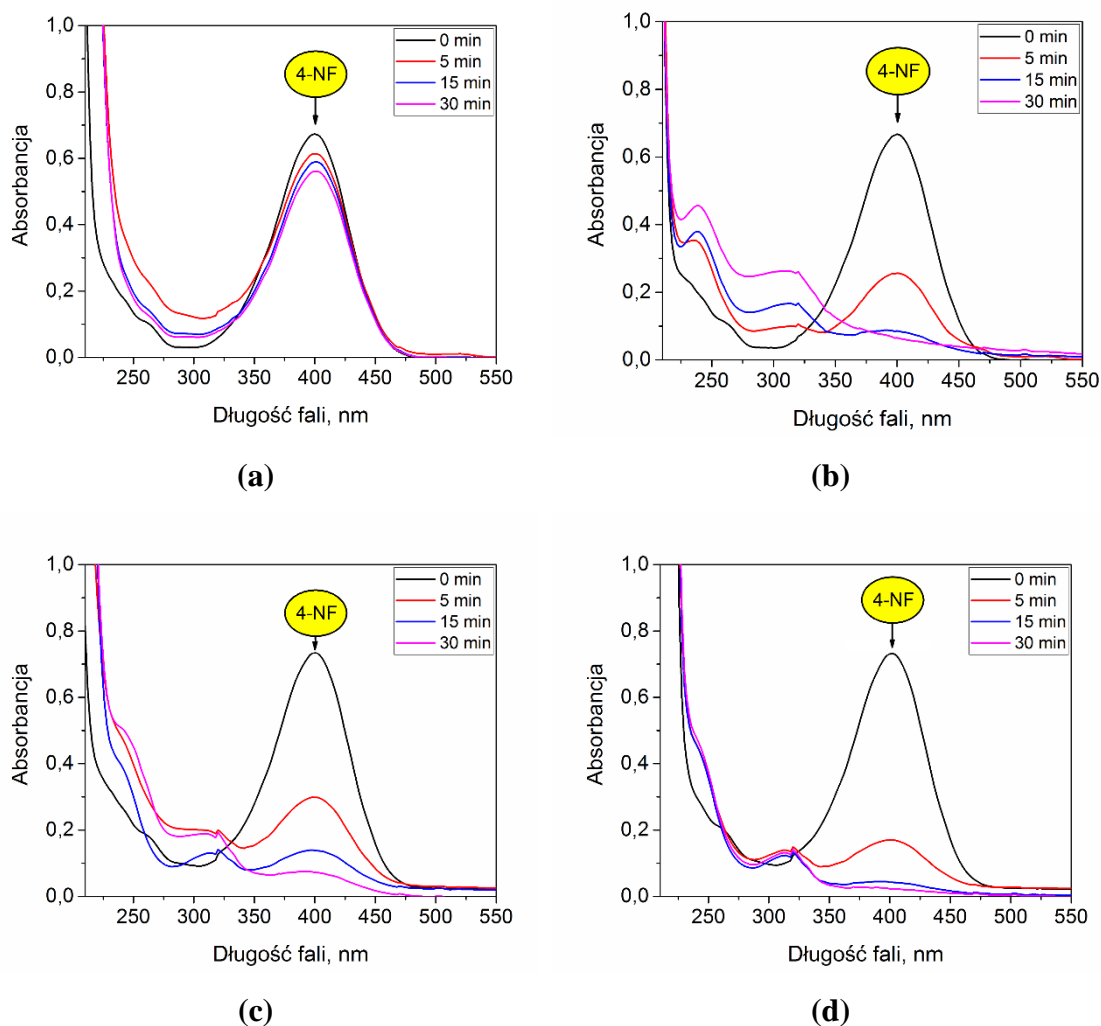


Rysunek 69. Widmo UV-Vis (b) i (a) stopień przemiany 4-NF w $\text{pH} 11$ po kilku cyklach z zastosowaniem 1% Pd@TiO_2

Nanokatalizator Pd@TiO_2 wykazał się doskonałą przydatnością do ponownego użycia, ponieważ stopień przemiany 4-NF przez 7 cykli użycia tego samego katalizatora utrzymywał się na poziomie powyżej 95%. Niewielki spadek aktywności Pd@TiO_2 po każdym cyklu, mógł być spowodowany utratą Pd z nośnika TiO_2 katalizatora podczas oddzielania z mieszaniny reakcyjnej.

V.8.4. Reakcja z użyciem katalizatora PGM@TiO_2 otrzymanego z roztworu rzeczywistego

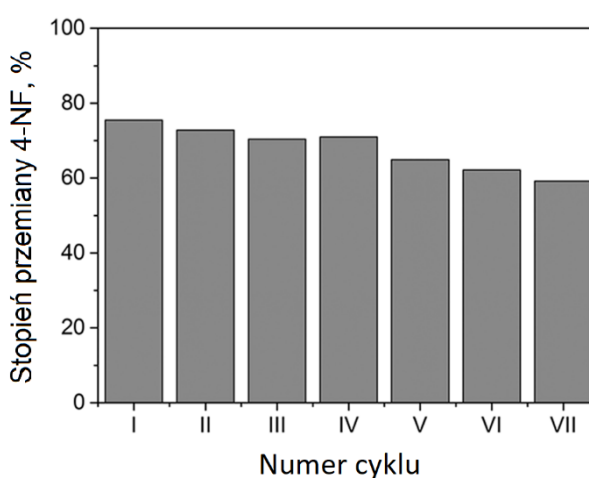
Właściwości katalityczne PGM@TiO_2 otrzymanych z roztworów rzeczywistych R1ER i R5.2ER, zbadano w reakcji redukcji 4-NF w $\text{pH} 11$ lub 14 (rysunek 70).



Rysunek 70. Widma UV-Vis 4-NF w różnych czasach w obecności (a i b) 1% Pt/Fe@TiO₂ z roztworu rzeczywistego R1ER, (c i d) 1% Pt/Fe/Pd@TiO₂ z roztworu rzeczywistego R5.2ER w (a i c) pH 11 i (b i d) w pH 14 (warunki reakcji: 6 mg katalizatora, objętość roztworu 5 cm³, czas reakcji 30 min, temperatura otoczenia)

Aktywność katalityczna Pt/Fe@TiO₂ otrzymanych z roztworów rzeczywistego R1ER i modelowego były podobne, stopień przemiany 4-NF wynosił około 15% w pH 11, co wskazuje, że obecność Fe na nośniku TiO₂ wraz z Pt-NP nie miała znaczącego wpływu na aktywność katalityczną otrzymanego materiału. Gdy pH reakcji zwiększono do 14, stopień przemiany 4-NF znacznie wzrósł do 76%. Podobną sytuację stwierdzono w przypadku trójskładnikowego katalizatora Pt/Fe/Pd@TiO₂, w pH 11 stopień przemiany 4-NF wynosił 81, jednak wraz ze wzrostem pH do 14 stopień przemiany wzrósł o 12 punktów procentowych. Katalizator Pd/Fe/Pt@TiO₂, zsyntezowany z roztworu rzeczywistego R5.1ER, czyli tiomocznika w HCl, zarówno w pH 11, jak i 14, nie wykazał

aktywności katalitycznej. Prawdopodobną przyczyną braku tej aktywności jest blokowanie powierzchni katalizatora przez tiomocznik, widoczny w postaci „otoczki” na zdjęciu TEM (rysunek 60). W celu sprawdzenia stabilności i możliwości ponownego użycia jednego z katalizatorów, zsyntetyzowanego z roztworu rzeczywistego R1ER, przeprowadzono redukcję 4-NF w pH 14 w obecności katalizatora Pt/Fe@TiO₂ (rysunek 71). Katalizator po każdej przeprowadzonej reakcji został przemyty wodą dejonizowaną i wysuszony, a następnie ponownie był kontaktowany ze świeżą porcją roztworu 4-NF.

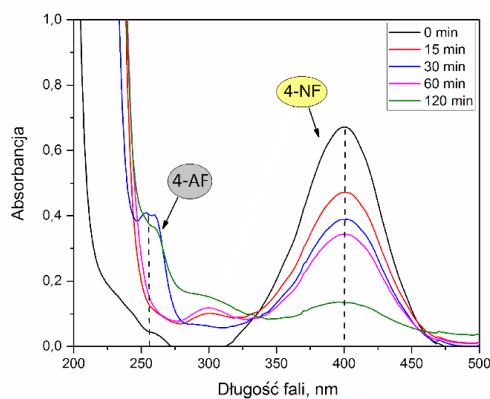


Rysunek 71. Stoień przemiany 4-NF po kontakcie z 1% Pt/Fe@TiO₂ otrzymanym pierwotnie z roztworu rzeczywistego R1ER

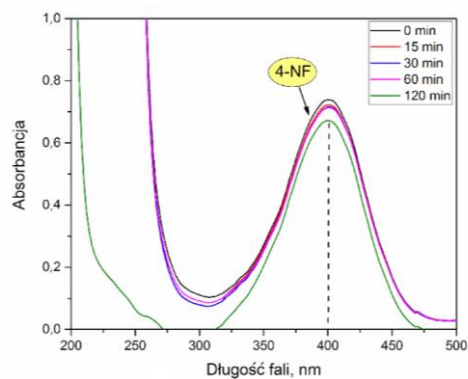
Stoień przemiany 4-NF w pierwszym cyklu osiągnął 76% i malał po każdej reakcji, osiągając po 7 cyklu reakcji 59% przereagowania 4-NF do 4-AF. Zaletą otrzymanych materiałów na nośniku PGM@TiO₂ jest to, że można je łatwo oddzielić od mieszaniny reakcyjnej i ponownie wykorzystać przez co najmniej 7 cykli bez znaczącej utraty aktywności katalitycznej.

V.8.5. Reakcja z użyciem PGM-NP z roztworu rzeczywistego

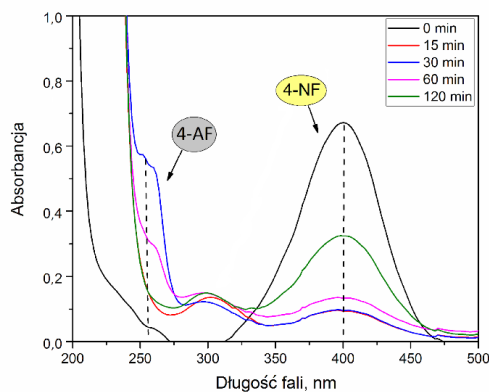
Katalizatory bez nośnika, wytwarzane z roztworów rzeczywistych R1ER, R5.1ER i R5.2ER, również przetestowano pod kątem aktywności katalitycznej w reakcji redukcji 4-NF do 4-AF (rysunek 72).



(a)



(b)



(c)

Rysunek 72. Widma UV-Vis 4-NF w pH 11 po reakcji redukcji w obecności 3 mg katalizatora PGM-NP otrzymanego z roztworu rzeczywistego (a) R1ER, (b) R5.1ER i (c) R5.2ER po 120 min prowadzenia reakcji

Maksimum widoczne przy 400 nm (rysunek 65) odpowiada obecności w roztworze alkalicznym (pH 11) zdysocjowanej postaci 4-NF, a przy 317 nm odpowiada niezdysojowanej postaci 4-NF (pH 11). Już po 15 min trwania reakcji widać zmniejszenie absorbancji roztworu 4-NF w stosunku do wyjściowego roztworu dla katalizatorów strąconych z roztworów R1ER i R5.2ER. Pojawiło się również niewielkie maksimum przy 300 nm, charakterystyczne dla produktu reakcji 4-AF [245]. Po 30 minutach reakcji pojawiło się maksimum przy $\lambda_{\max} = 260$ nm, odpowiadające obecności zdysocjowanej formy 4-AF. W tabeli 62 przedstawiono wartości stopnia przemiany 4-NF w różnym pH w obecności nanokatalizatorów Pt/Fe-NP, Pd/Fe/Pt-NP i Pt/Fe/Pd-NP strąconych z roztworów rzeczywistych odpowiednio z R1ER, R5.1ER, R5.2ER.

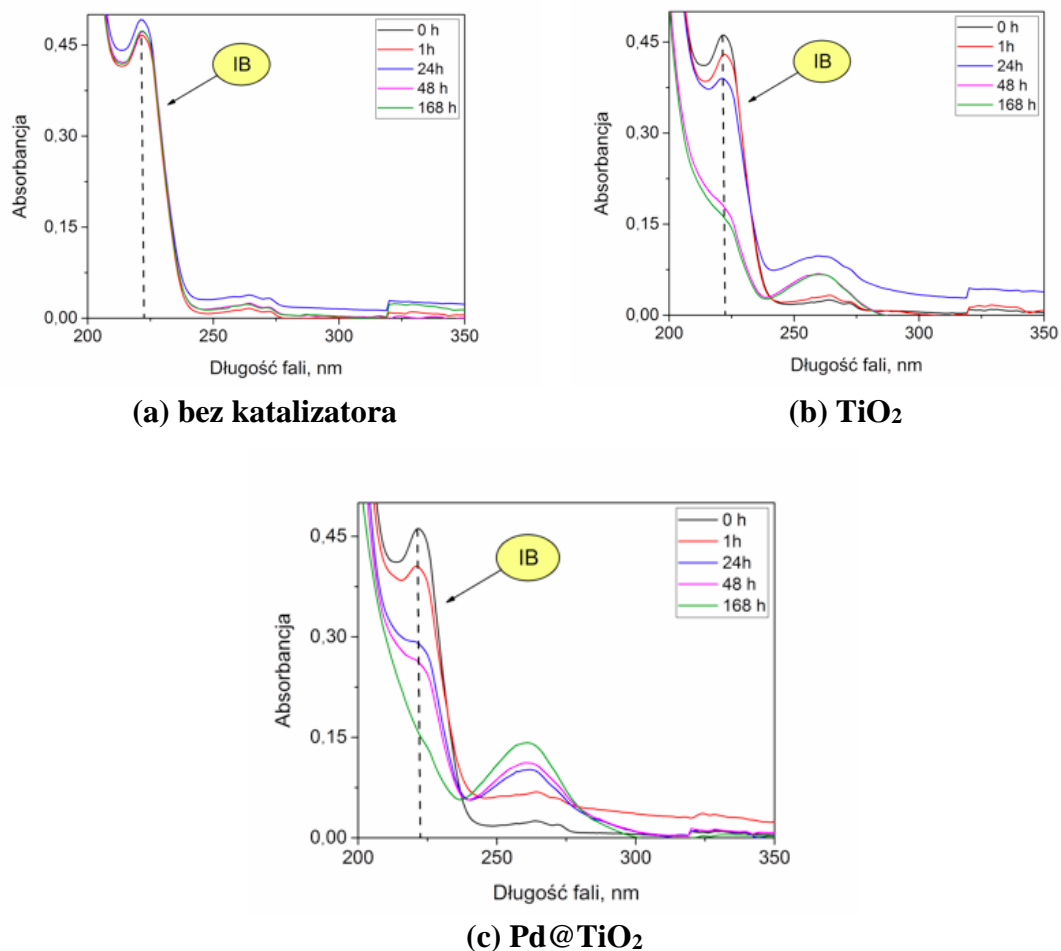
Tabela 62. Stopień przemiany 4-NF w pH 11 lub 14 po 30 min prowadzenia reakcji wobec różnych ilości i rodzajów nanokatalizatorów otrzymanych z roztworów rzeczywistych

Ilość katalizatora, mg	Stopień przemiany 4-NF, %		
	pH 11/14		
	R1ER	R5.1ER	R5.2ER
1	39/b/d	0/0	13/97
3	42/b/d	0/0	86/98

Stopień przemiany 4-NF po 30 min prowadzenia reakcji w pH 11 wyniósł odpowiednio 42 i 86%, odpowiednio dla katalizatorów Pt/Fe-NP i Pt/Fe/Pd-NP (otrzymywanych z roztworów R1ER lub R5.2ER). W trakcie prowadzenia reakcji redukcji przez 120 min w obecności Pt/Fe/Pd-NP zauważono, że po 2 godzinach stopień przemiany 4-NF zmalał (rysunek 72), co może sugerować, że zaczęła przebiegać reakcja odwrotna (równanie 32). W przyszłości warto byłoby podjąć badania w celu wyjaśnienia tego zjawiska, tym bardziej, że w literaturze naukowej nie udało mi się znaleźć informacji na ten temat. Katalizator Pd/Fe/Pt-NP otrzymany z roztworu R5.1ER nie wykazywał aktywności katalitycznej, prawdopodobnie z powodu obecności na jego powierzchni tiomocznika (widocznego na zdjęciach TEM w postaci „osłonki”, rysunek 56), blokującego miejsca aktywne katalizatora.

V.9. Reakcja degradacji IB

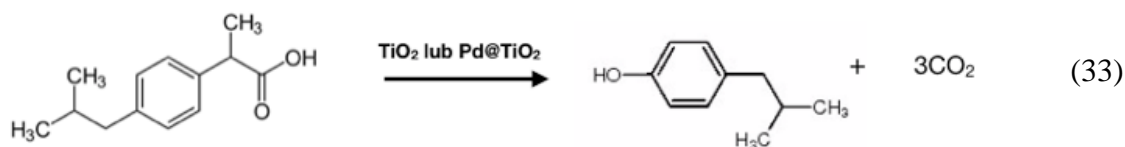
1%Pd@TiO₂ lub Pt@TiO₂ otrzymane z roztworów modelowych i Pt/Fe/Pd@TiO₂ z roztworu rzeczywistego R5.2ER wybrano jako katalizatory do przeprowadzenia reakcji degradacji ibuprofenu (IB). Celem tych badań było sprawdzenie, czy obecność PGM na TiO₂ spowoduje degradację IB bez konieczności stosowania lampy UV-Vis (fotodegradacja przy udziale TiO₂) (rysunek 73). Długość fali na widmie UV-Vis charakterystyczna dla IB to 222 nm.



Rysunek 73. Widma UV-Vis IB (a) bez obecności katalizatora, (b) w obecności TiO_2 oraz (c) w obecności 1% Pd@TiO_2 (300 rpm, maks. 168 h, temperatura otoczenia, ilość katalizatora 150 mg, objętość roztworu 150 cm^3)

Reakcję degradacji IB prowadzono dostępu światła UV-Vis przez tydzień. Tak długi czas prowadzenia reakcji wynikał z braku widocznej zmiany stopnia przemiany IB po kilku godzinach eksperymentu. W obecności TiO_2 lub 1% Pd@TiO_2 stopień przemiany IB wynosił 12 i 8% po 1 h, natomiast po 7 dniach prowadzenia reakcji był podobny i wynosił 60 i 65%. Obecność PGM w katalizatorze nieznacznie wpłynęła na stopień przemiany IB w porównaniu z reakcją w obecności TiO_2 . W trakcie prowadzenia reakcji na widmie UV-Vis pojawiło się nowe maksimum przy długości fali 260 nm, które odpowiada powstaniu produktu p-izobutylofenolu. Widmo produktu miało większą absorbancję podczas reakcji z 1% Pd@TiO_2 niż w obecności samego TiO_2 po 24 h prowadzenia reakcji (rysunki 73 b i c). Wyraźnie widać, że obecność katalizatora lub przynajmniej samego nośnika TiO_2 jest niezbędna, żeby reakcja degradacji IB zaszła; pod

nieobecność katalizatora w ciągu 7 dni stopień przemiany IB nie zmienił się i wynosił 0% (rysunek 73 a). Reakcję degradacji bez zastosowania lampy UV-Vis można zapisać następująco:

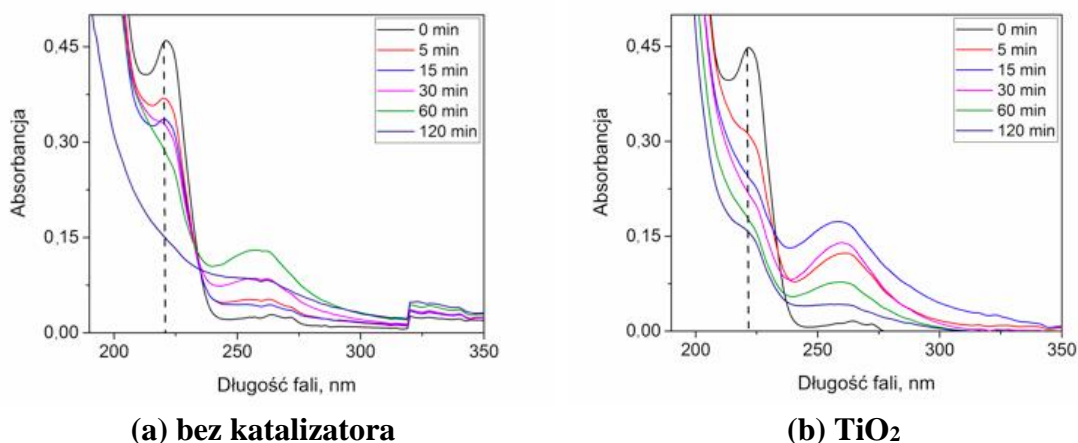


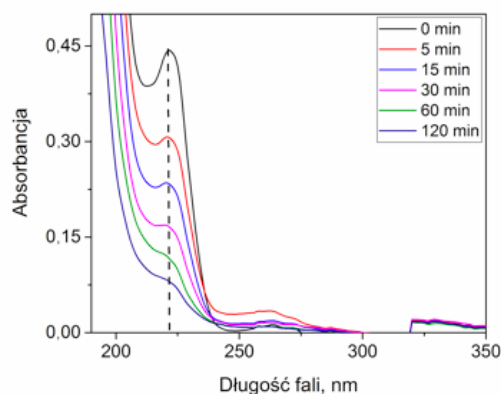
Powstanie p-izobutylofenolu jako głównego produktu degradacji IB nastąpiło prawdopodobnie na skutek dekarboksylacji substratu w wyniku interakcji z utworzonymi anionorodnikami ponadtlenkowymi ($\text{O}_2^{\cdot-}$) za pośrednictwem użytych katalizatorów [246]. Wzrost pH (tabela 63) po 7 dniach prowadzenia reakcji pośrednio potwierdza powstawanie drugiego produktu reakcji (33), czyli CO_2 .

Tabela 63. pH przed reakcją degradacji IB i po 168 h (po 7 dniach) prowadzenia reakcji

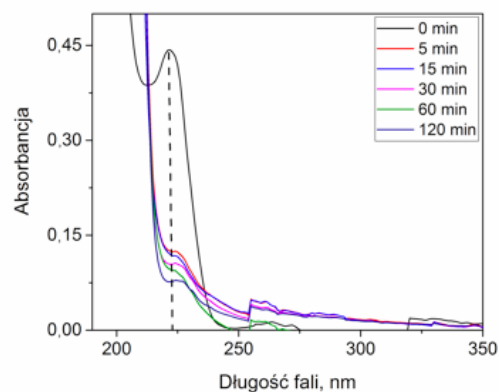
Degradacja IB	pH reakcji		
	bez katalizatora	z TiO_2	z Pd@TiO_2
przed reakcją	4,7	4,7	4,7
po 168 h	4,9	5,2	5,7

Zbadano również wpływ promieniowania UV-Vis na degradację IB (przez 2 h) w obecności nośnika TiO_2 oraz wytworzonych nanokatalizatorów (rysunek 74).





(c) Pd@TiO₂



(d) Pt@TiO₂

Rysunek 74. Widma UV-Vis IB (a) bez katalizatora, (b) w obecności TiO₂, (c) Pd@TiO₂ i (d) Pt@TiO₂ podczas reakcji degradacji IB z zastosowaniem lampy UV-Vis (300 rpm, 2 h, temperatura otoczenia, masa katalizatora 150 mg, objętość roztworu 150 cm³)

Na wszystkich widmach widoczny jest zanik maksimum odpowiadającego obecności IB przy długości fali 222 nm. Na widmach roztworów po reakcji bez katalizatora lub z nośnikiem TiO₂ widoczne jest znaczne maksimum przy długości fali 262 nm, które pojawia się już po 5 minutach od prowadzenia reakcji i odpowiada pojawieniu się w roztworze p-izobutylofenolu. W wyniku degradacji w obecności Pd@TiO₂ i Pt@TiO₂ maksimum obserwowane przy 262 nm jest niewielkie. Dodatkowo w reakcji z Pt@TiO₂ maksimum odpowiadające IB ($\lambda_{\max} = 222$ nm) zanika najszybciej, w porównaniu z pozostałymi katalizatorami.

Zastosowanie nanocząstek Pt/Fe/Pd@TiO₂ otrzymanych z roztworu rzeczywistego R5.2ER do degradacji IB nie powiodło się, gdyż w trakcie reakcji występowały problemy z wykonaniem widm, spowodowane z trudnością w rozdzieleniu katalizatora od mieszaniny reakcyjnej. Dlatego nie można było określić stopnia przemiany IB w obecności Pt/Fe/Pd@TiO₂. W tabeli 64 przedstawiono wartości stopnia przemiany IB w obecności katalizatorów strąconych z roztworów modelowych i rzeczywistych.

Tabela 64. Stopień przemiany IB na podstawie widm UV-Vis, otrzymanych w trakcie reakcji z zastosowaniem naświetlania lampą UV-Vis

Czas prowadzenia reakcji, min	Stopień przemiany IB, %				
	bez katalizatora	z TiO ₂	Pd@TiO ₂	Pt@TiO ₂	Pt/Fe/Pd@TiO ₂
5	22	34	35	70	
15	38	46	50	74	
30	47	50	65	78	b/d
60	50	63	76	80	
120	62	68	83	85	
pH przed	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
pH po 120 min	4,9	5,1	6,3	7,1	6,7

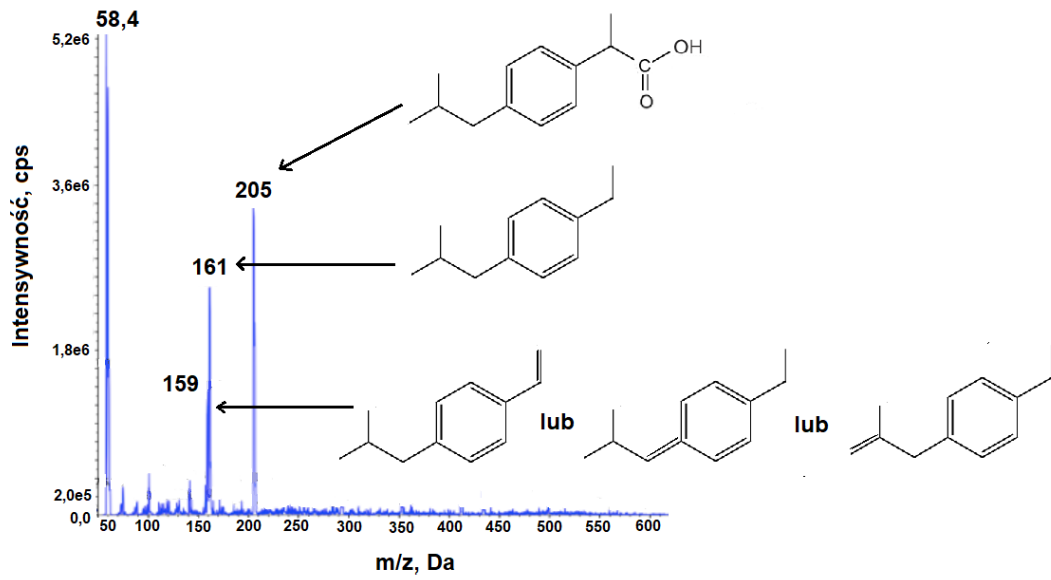
Wyniki przedstawione w tabeli 64 wskazują na to, że degradacja IB jest najbardziej skuteczna w obecności Pt@TiO₂. Zmiana pH z odczynu kwaśnego roztworu IB na obojętny świadczy o degradacji grupy karboksylowej IB oraz powstawaniu CO₂. Spektrofotometryczna analiza zmiany stężenia IB (na bazie krzywej wzorcowej) wskazuje na to, że degradacja IB jest zachodzi pod nieobecność katalizatora, ale jest mniej skuteczna niż w obecności katalizatora; po 120 min degradacji stopień przemiany IB wyniósł 62%, a pH nieznacznie wzrosło do 5. Zastosowanie katalizatorów Pt lub Pd@TiO₂ spowodowało wzrost stopnia przemiany IB o co najmniej 20 punktów procentowych. W celu potwierdzenia aktywności katalitycznej wytworzonych nanocząstek i zweryfikowania wyników otrzymanych na podstawie widm UV-Vis, stężenie IB w próbkach pobranych w czasie reakcji określono także za pomocą techniki LC-MS/MS (tabela 65).

Tabela 65. Stopień przemiany IB na podstawie wyników otrzymanych techniką LC-MS/MS

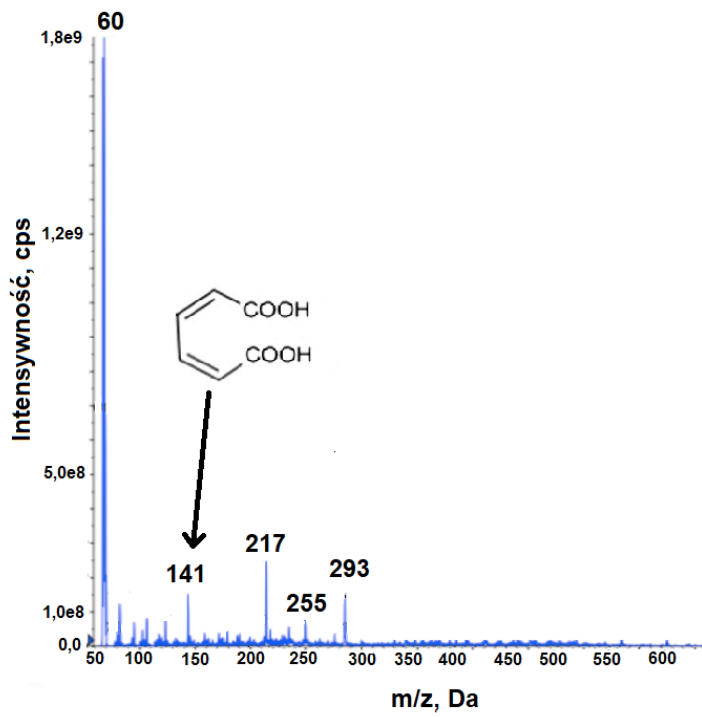
Czas, min	Stopień przemiany IB, %				
	bez	TiO ₂	Pt@TiO ₂	Pd@TiO ₂	Pt/Fe/Pd@TiO ₂
5	40	40	52	50	88
15	52	69	53	65	91
30	87	77	63	82	92
60	88	84	70	91	92
120	93	90	91	95	94

Wartości stopnia przemiany IB oszacowane na podstawie wyników z techniki LC-MS/MS znacznie różnią się od tych uzyskanych za pomocą spektroskopii UV-Vis. W przeciwieństwie do UV-Vis, zastosowanie techniki LC-MS/MS pozwoliło na oszacowanie stopnia przemiany IB w obecności katalizatora Pt/Fe/Pd@TiO₂ otrzymanego z roztworu rzeczywistego R5.2ER. Jednak ze względu na nanometryczne rozmiary cząstek obecnych w analizowanych roztworach i problemy ze skutecznym ich rozdzielaniem wydaje się, że technika LC-MS/MS nie jest najbardziej odpowiednią do określania przereagowania związków organicznych w obecności nanokatalizatorów. Wartości stopnia przemiany IB po 120 min degradacji określone na podstawie pomiarów stężenia IB techniką LC-MS/MS są niewielkie i niezależne od obecności katalizatora i jego typu. Największe różnice w stopniu przereagowania IB były widoczne po 15 min degradacji. Stopień przemiany IB po 15 min reakcji bez katalizatora był o prawie 40 punktów procentowych mniejszy niż w obecności Pt/Fe/Pd@TiO₂. Może to świadczyć o tym, że zastosowanie katalizatora Pt/Fe/Pd@TiO₂ przyspiesza reakcję degradacji IB w początkowym etapie reakcji.

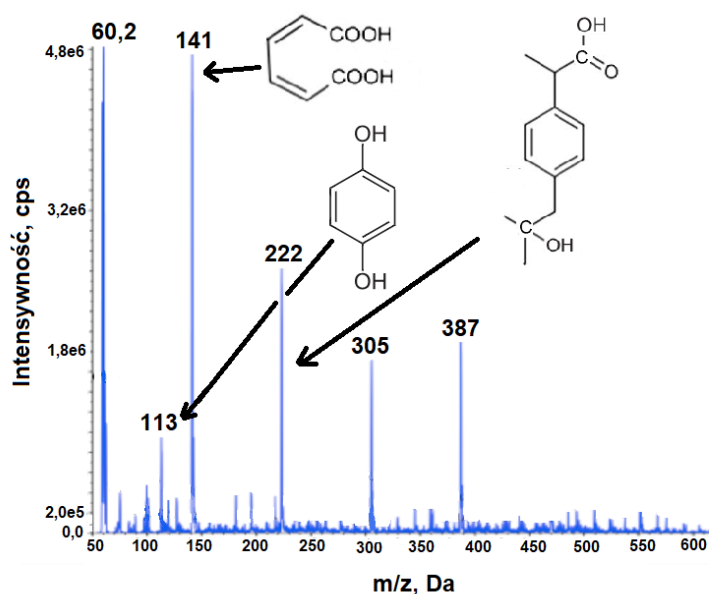
Techniką LC-MS/MS wykorzystano głównie w celu próby określenia produktów degradacji IB. Na rysunku 75 przedstawiono widma masowe pików chromatograficznych uzyskane po 120 minutach prowadzenia reakcji w obecności katalizatora Pt@TiO₂ i Pd@TiO₂. Na podstawie mas pojawiających się na widmach zaproponowano prawdopodobne produkty degradacji IB.



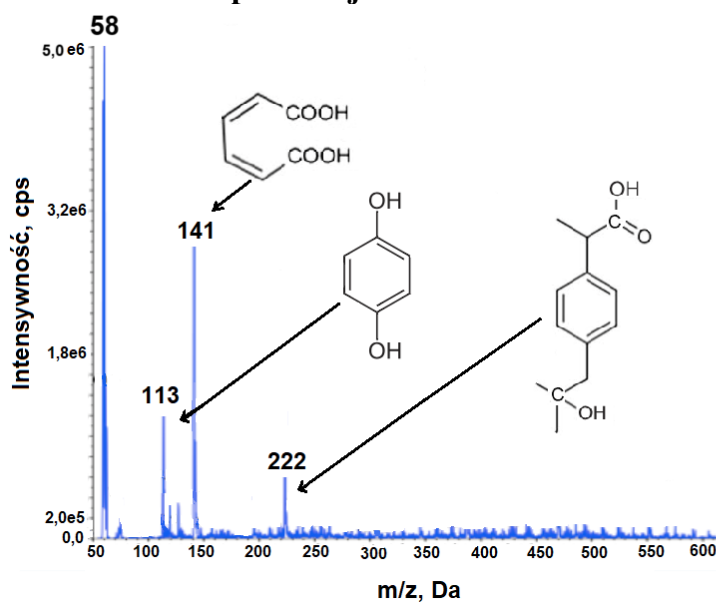
IB przed reakcją



po reakcji bez katalizatora



po reakcji z zastosowaniem Pt@TiO₂



po reakcji z zastosowaniem Pd@TiO₂

Rysunek 76. Widma masowe jonizacji ujemnej pików chromatograficznych uzyskane po 120 minutach prowadzenia reakcji degradacji IB w UV-Vis

W próbce wyjściowej oprócz IB ($m/z = 205$, jonizacja ujemna) znajdował się jon po dekarboksylacji IB 1-etylo-izobutylobenzen ($m/z = 161$) oraz 1-izobutylo-4-winylobenzen, 1-etylo-4-(2-metyloprop-1-en-1-yl)benzen i 1-etylo-4-(2-metyloprop-2-en-1-yl)benzen ($m/z = 159$), pojawienie się tych produktów mogło być spowodowane hydrolizą, a nie degradacją IB, ponieważ roztwór wyjściowy nie był wystawiony na działanie promieni słonecznych przed reakcją [247]. Produkty degradacji IB

z zastosowaniem i bez zastosowania katalizatora podczas reakcji różniły się między sobą produktami końcowymi. W reakcji z zastosowaniem katalizatora PGM@TiO₂ powstają produkty o mniejszej masie cząsteczkowej, takie jak kwas mukonowy (m/z = 141) oraz hydrochinon (m/z = 113) [248]. Natomiast, po reakcji bez katalizatora oraz z katalizatorem Pt@TiO₂ produkty degradacji mają większe masy niż związek wyjściowy, co wskazuje na to, że prawdopodobnie w reakcjach zachodzi utlenianie związków organicznych, m.in. do kwasu 2-[4-(2-hydroksy-2-metylopropylo)fenylo]propanowego (m/z = 222). Powstanie związków o wyższych masach cząsteczkowych może być spowodowane udziałem rodników hydroksylowych i innych utleniaczy, które obecne są podczas reakcji. W literaturze naukowej brakuje informacji, które pomogłyby zidentyfikować związki o masie m/z powyżej 255 powstające podczas degradacji IB [247].

Podsumowując rozważania dotyczące degradacji IB można stwierdzić, że otrzymane katalizatory Pt@TiO₂ i Pd@TiO₂ nie poprawiają w istotny sposób przebiegu degradacji badanego farmaceutyku. Jednak uzyskane wyniki stopnia przemiany IB dają podstawę do dalszych badań nad wykorzystaniem nośnikowych katalizatorów PGM w trakcie degradacji, szczególnie nad modyfikacją tych katalizatorów w celu uzyskania większej ich aktywności.

V.10. Analiza statystyczna

W trakcie badań przeprowadzono analizę statystyczną otrzymanych wyników. Zestawiono przykładowe wyniki pięciu eksperymentów ługowania z zastosowaniem OA i HCl/H₂O₂/H₂SO₄ (tabela 66) oraz 3 powtórzenia dla wybranej cieczy pirydyniowej (tabela 67).

Tabela 66. Stężenie jonów metali w roztworach po ługowaniu za pomocą OA lub HCl/H₂O₂/H₂SO₄ (S/L = 1/50)

Nr eksp.	Stężenie jonów metali, mg/dm ³							
	Po ługowaniu 1 N OA w 90°C							
	Pt(IV)	Rh(III)	Al(III)	Jony Fe	Mg(II)	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)
1	-	-	852	25	165	53	1,5	22
2	-	-	848	26	162	47	1,9	22
3	-	-	829	22	161	40	1,6	18
4	-	-	854	23	166	46	1,8	19
5	-	-	812	23	158	40	1,8	18
Po ługowaniu HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄								
1	35	1,9	220	5,5	47	3,4	1,2	5,6
2	33	1,8	211	5,9	46	3,0	1,2	6,7
3	38	1,9	203	5,4	46	2,9	1,2	4,8
4	38	2,5	233	5,4	46	2,4	1,1	5,6
5	33	1,9	256	6,1	57	2,6	1,3	5,0

Tabela 67. Stężenie jonów metali po ekstrakcji wybraną czwartorzędową solą pirydyniową

Stężenie jonów metali, mg/dm ³		
Nr eksp.	Po ekstrakcji PGM z roztworu jednoskładnikowego solą Eh4IA-PrCl	
	Pt(IV)	Pd(II)
z 0,1 M HCl		
1	187	36
2	175	36
3	171	30
z 1 M HCl		
1	255	80
2	238	95
3	205	87
z 3 M HCl		
1	260	109
2	306	108
3	280	134

Wariancję s^2 z wartości pomiarów przedstawionych w tabel 66 i 67 obliczono według równania (34):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{N - 1} \quad (34)$$

gdzie: x - zmierzona wartość, \bar{x} - wartość średnia pomiaru, N - liczba pomiarów.

Błąd względny pomiarów obliczono na podstawie wzoru:

$$\delta = \frac{\Delta x}{x} \cdot 100\% = \frac{|x - x_0|}{x} \cdot 100\% \quad (35)$$

gdzie: δ - błąd względny pomiaru, Δx - błąd bezwzględny pomiaru, x - wartość średnia pomiaru, x_0 - zmierzona wartość.

Przedział ufności, na poziomie istotności $\alpha = 0,05$, został wyznaczony na podstawie:

$$C \in (C_{\bar{s}r} - t_{\alpha} \cdot \frac{s}{\sqrt{r}}; C_{\bar{s}r} + t_{\alpha} \cdot \frac{s}{\sqrt{r}}) \quad (36)$$

dla $\alpha = 0,05$ wartość stałej krytycznej z tablic t-Studenta wynosi $t_\alpha = 2,7764$, dla ługowań i $t_\alpha = 4,3027$ dla ekstrakcji. Liczba stopni swobody dla wyników z ługowań wynosi 4, zaś dla wyników z ekstrakcji jest równa 2.

W tabeli 68 przedstawiono zestawione wyniki błędu z ługowań, natomiast w tabeli 69 przedstawiono wyniki błędu ekstrakcji.

Tabela 68. Stężenie jonów metali po ługowaniach

Wielkość	Stężenie jonów metali, mg/dm ³							
	Po ługowaniu (I stopień) 1 N OA w 90°C							
	Pt(IV)	Rh(III)	Al(III)	Jony Fe	Mg(II)	Zn(II)	Cu(II)	Pb(II)
Wariancja s^2	-	-	329	2,2	9,9	31,9	0	5,3
Odchylenie standardowe	-	-	18	1,5	3,1	5,7	0,1	2,3
Średnia	-	-	839	24	162	45,2	1,7	19,8
Przedział ufności (stężenie mg/dm ³)	-	-	(816,6;861,6)	(20,0;27,8)	(158,6;166,4)	(38,2; 52,2)	(1,5; 1,9)	(17,0; 22,7)
Błąd względny, %	-	-	1,8	5,3	1,5	9,9	6,9	9,9
	Po ługowaniu (II stopień) HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄							
Wariancja s^2	6,9	0,1	432,3	0,1	23,3	0,1	0	0,6
Odchylenie standardowe	2,6	0,3	20,8	0,3	4,8	0,4	0,1	0,8
Średnia	35,6	2,0	224,6	5,7	48,4	2,9	1,2	5,6
Przedział ufności (stężenie mg/dm ³)	(32,3; 38,8)	(1,6; 2,4)	(198,8; 250,4)	(5,3; 6,1)	(42,4; 54,3)	(2,4; 3,3)	(1,1; 1,3)	(4,6; 6,5)
Błąd względny, %	6,1	10,0	7,1	4,7	7,1	9,9	3,9	9,5

Tabela 69. Stężenie jonów metali po ekstrakcji oraz strącaniu

L.p.	Stężenie jonów metali, mg/dm ³	
	Po ekstrakcji PGM z roztworów jednoskładnikowych za pomocą Eh4IA-PrCl	
	Pt(IV)	Pd(II)
z 0,1 M HCl		
Wariancja s ²	69,3	10,3
Odchylenie standardowe	8,3	3,2
Średnia	178	34
Przedział ufności (stężenie mg/dm ³)	(157,0; 198,4)	(25,7; 41,7)
Błąd względny, %	3,5	7,3
z 1 M HCl		
Wariancja s ²	646,3	56,3
Odchylenie standardowe	25,4	7,5
Średnia	233	87
Przedział ufności (stężenie mg/dm ³)	(169,5; 295,8)	(68,7; 106)
Błąd względny, %	7,9	5,9
z 3 M HCl		
Wariancja s ²	532,0	217,0
Odchylenie standardowe	23,1	14,7
Średnia	282	117
Przedział ufności (stężenie mg/dm ³)	(224,7; 339,2)	(80,4; 153,6)
Błąd względny, %	7,3	9,7

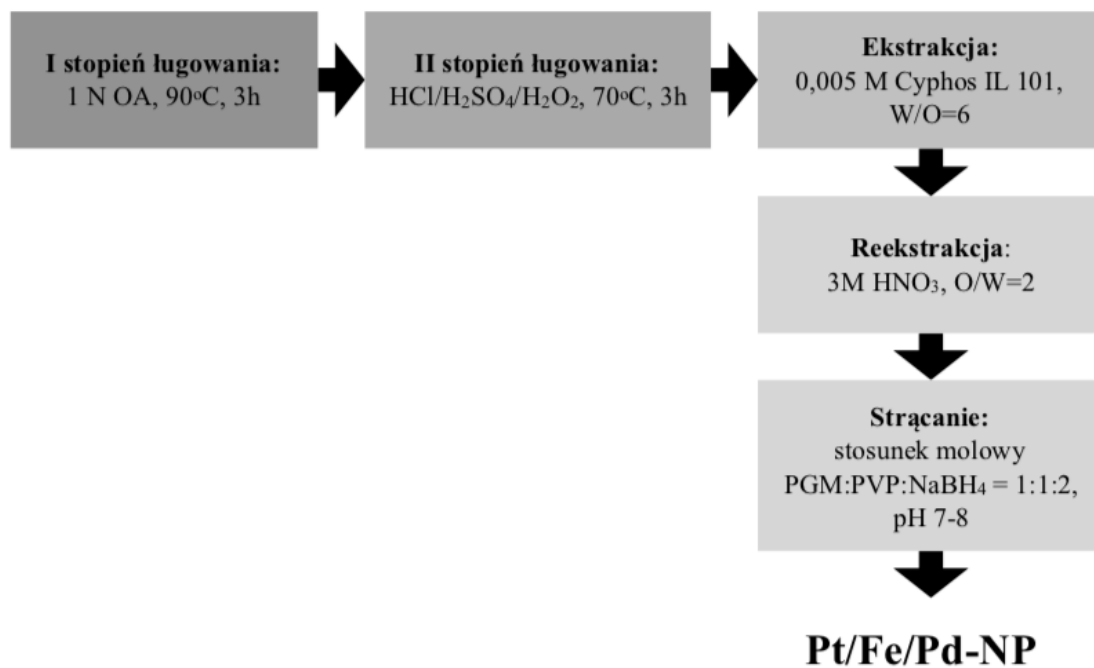
Błędy względne ekstrakcji i ługowań wynosiły poniżej 10%. W przypadku strącania PGM z modelowych, jednoskładnikowych roztworów z nadmiarem NaBH₄, błąd nie przekraczał 5%.

VI. Podsumowanie i wnioski

1. Dowiedziono, że zaproponowany proces hydrometalurgiczny, obejmujący dwustopniowe ługowanie, ekstrakcję, reekstrakcję i strącanie PGM na nośniku i bez nośnika, jest efektywną metodą odzysku PGM ze zużytych katalizatorów samochodowych.
2. Wykazano, zgodnie z założoną hipotezą badawczą, że kwasy karboksylowe, w szczególności kwas szczawiowy (OA), można użyć w I stopniu ługowania do wstępnej obróbki zużytych katalizatorów samochodowych, w celu częściowego wyługowania metali nieszlachetnych, przed wyługowaniem PGM. Najbardziej korzystne jest zastosowanie 1 N OA w 90°C i nie ma potrzeby stosowania dodatku utleniacza (H₂O₂). Ilość wyługowanych jonów metali nieszlachetnych można przedstawić w następującym porządku: Al(III) > Mg(II) > Zn(II) > jony Fe > Pb(II) > Cu(II) ~ Ni(II).
3. Usunięcie w I stopniu ługowania pewnej ilości metali nieszlachetnych ze zużytego katalizatora umożliwia, w II stopniu ługowania, łatwiejszy dostęp do PGM i zwiększenie powierzchni kontaktu katalizatora z roztworami ługującymi (mocne kwasy nieorganiczne). Wykazano, że mieszanina kwasów i utleniacza, czyli HCl/H₂SO₄/H₂O₂ (45:2,5:2,5 cm³), jest bardzo skutecznym czynnikiem ługującym PGM i jej zastosowanie pozwoliło osiągnąć 83, 60 i 53% wyługowania Pt(IV), Pd(II) i Rh(III) z katalizatora Pt-Pd-Rh.
4. Wydajność ekstrakcji Pd(II) lub Pt(IV) z modelowych roztworów wodnych ekstrahentami chlorkiem 4-[1-(decyloksyimino)metylo]-1-propylopirydyniowym (D4MI-PrCl), chlorkiem 3-[1-amino(decyloksyimina)]-1-propylopirydyniowym (D3IA-PrCl) i chlorkiem 4-[1-(2-etyloheksyloksyimino)etylo]-1-propylopirydyniowym (Eh3EI-PrCl) jest wysoka (E_{Pt(IV)}>95% i E_{Pd(II)}>85%), jednak w większości przypadków problemem jest szybkie i skuteczne rozdzielanie faz wodnej i organicznej, zarówno po ekstrakcji, jak i reekstrakcji. W związku z tym stwierdzono, że badane czwartorzędowe sole pirydyniowe nie sprawdzą się w kontakcie z roztworami rzeczywistymi po ługowaniu i jako ekstrahent PGM w zaproponowanym procesie hydrometalurgicznym wybrano komercyjną czwartorzędową sól fosfoniową, Cyphos IL 101. Faza organiczna zawierająca Cyphos IL 101 selektywnie ekstrahowała jony Pt(IV) i Pd(II) wobec

Al(III), Mg(II) oraz częściowo także wobec Zn(II) i Cu(II) z mieszaniny HCl/H₂SO₄/H₂O₂ (45:2,5:2,5 cm³). Cyphos IL 101 nie ekstrahował Rh(III), dzięki czemu można było oddzielić Rh(III) od Pt(IV) i Pd(II). Wydajność ekstrakcji Pt(IV) i Pd(II) z roztworów rzeczywistych wyniosła ponad 87%, a rozdział faz następował bezpośrednio po ekstrakcji.

5. W celu uzyskania roztworów Pt(IV) i Pd(II) o większym stężeniu, w stosunku do roztworów po ługowaniu, zaproponowano selektywną reekstrakcję Pt(IV) i Pd(II) z naładowanej fazy organicznej (0,005 M Cyphos IL 101, W/O=6) odpowiednio 3 M HNO₃ i 0,1 M tiomocznikiem w 0,5 M HCl w stosunku O/W = 2. Dzięki temu uzyskano roztwory o stężeniu 274 mg/dm³ Pt(IV) oraz 80 mg/dm³ Pd(II).
6. Wykazano, że z kwaśnych roztworów po odzysku metali ze zużytych katalizatorów (po etapie reekstrakcji) można wytworzyć cząstki PGM (na nośniku TiO₂ lub bez nośnika) o nanometrycznych rozmiarach (poniżej 10 nm), wykazujące tendencję do tworzenia aglomeratów, i że są one aktywne katalitycznie w wybranych reakcjach (ponad 90% redukcja 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu, ponad 90% degradacji ibuprofenu). Najbardziej korzystny warunek wytwarzania PGM-NP z roztworów rzeczywistych to stosunek molowy PGM:PVP:NaBH₄ wynoszący 1:1:2. Stwierdzono, że obecność współstrąconych metali nieszlachetnych (np. Fe, Zn) nie blokuje aktywności katalitycznej PGM-NP. Zawartość PGM w wytworzonych materiałach określono na ponad 60%.
7. Należy podkreślić, że otrzymane katalizatory Pt@TiO₂ i Pd@TiO₂ nie poprawiają w istotny sposób przebiegu degradacji ibuprofenu, w porównaniu do działania samego TiO₂. Jednak uzyskane wyniki stopnia przemiany IB (90%) dają podstawę do dalszych badań nad wykorzystaniem nośnikowych katalizatorów PGM w trakcie degradacji, szczególnie nad modyfikacją tych katalizatorów, w celu uzyskania większej ich aktywności.
8. W związku z tym, że najlepszą aktywnością katalityczną wykazały się nanocząstki Pt/Fe/Pd-NP, można zaproponować następujący proces ich otrzymywania ze zużytych katalizatorów samochodowych:



Zgodnie z założoną hipotezą badawczą, możliwe jest wytworzenie katalitycznie aktywnych nanocząstek PGM z roztworów rzeczywistych, jako ostatni etap hydrometalurgicznego odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych.

VII. Dorobek naukowy

Staż naukowy:

1. Trzymiesięczny staż naukowy w Eurecat, Centre Tecnològic de Catalunya, Chemical Technologies Unit, Hiszpania, 09-11.2021 w ramach program Erasmus Praktyki.
2. Miesięczny staż na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań, 08.2021.

Publikacje w czasopismach naukowych:

1. Rzelewska-Piekut M., **Wolańczyk Z.**, Nowicki M., Regel-Rosocka M., *Precipitation of Pt, Pd, Rh, and Ru Nanoparticles with Non-Precious Metals from Model and Real Multicomponent Solutions*, *Molecules*, 2023, 28(13), 5188. doi:10.3390/molecules28135188 **MEiN₂₀₂₂ = 140, IF₂₀₂₂ = 4,600.**
2. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Reis M.T.A., Ismael M.R.C., Regel-Rosocka M., *Pd(II) and Pt(IV) dispersive or non-dispersive extraction from model and real leach solutions with alkoxyimine-1-propylpyridinium derivatives*, *Separation and Purification Technology*, 2023, 317, 123800. doi:10.1016/j.seppur.2023.123800 **MEiN₂₀₂₂ = 140, IF₂₀₂₂ = 8,600.**
3. **Wiecka Z.**, Cota I., Tylkowski B., Regel-Rosocka M., *Recovery of platinum group metals from spent automotive converters and their conversion into efficient recyclable nanocatalysts*, *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 30, 90168–90179. doi:10.1007/s11356-022-24593-2 **MEiN₂₀₂₂ = 100, IF₂₀₂₂ = 5,190.**
4. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Regel-Rosocka M., *Recovery of platinum group metals from spent automotive converters by leaching with organic and inorganic acids and extraction with quaternary phosphonium salts*, *Separation and Purification Technology*, 2022, 280, 119933. doi:10.1016/j.seppur.2021.119933 **MEiN₂₀₂₂ = 140, IF₂₀₂₂ = 9,136.**
5. Rzelewska-Piekut M., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Studies on the Formation of Catalytically Active PGM Nanoparticles from Model Solutions as a Basis for*

the Recycling of Spent Catalysts, *Molecules*, 2022, 27(2), 390. doi:10.3390/molecules27020390 **MEiN**₂₀₂₂ = **140**, **IF**₂₀₂₂ = **4,927**.

6. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Wojciechowska I., Wieszczycka K., Regel-Rosocka M., *Recovery of palladium(II) and platinum(IV) in novel extraction systems*, *Materials*, 2021, 14, 285. doi:10.3390/ma14020285 **MEiN**₂₀₂₁ = **140**, **IF**₂₀₂₁ = **3,920**.
7. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Cierpiszewski R., Staszak K., Regel-Rosocka M., *Hydrometallurgical recovery of cobalt(II) from spent industrial catalysts*, *Catalysts*, 2020, 10, 1,61. doi:10.3390/catal10010061 **MEiN**₂₀₂₀ = **100**, **IF**₂₀₂₀ = **4,146**.

Recenzowane materiały konferencyjne:

1. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Zembruska J., Regel-Rosocka M., Nanocząstki PGM na nośniku TiO₂ jako katalizatory w reakcji fotodegradacji ibuprofenu, Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, 27-29.06.2023, Lublin, Polska, strony 325-238. **MEiN**₂₀₂₃=**20**.
2. Rzelewska-Piekut M., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., Wytwarzanie aktywnych nanocząstek platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych metodami hydrometalurgicznymi, Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, 27-29.06.2023, Lublin, Polska, strony 329-332. **MEiN**₂₀₂₃=**20**.
3. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Zembruska J., Regel-Rosocka M., Synteza nanocząstek PGM i ich zastosowanie w reakcjach katalitycznych, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa PUTChemikon, 6.05.2023, Poznań, Polska, strony 155-156. **MEiN**₂₀₂₃=**20**.
4. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Zembruska J., Cota I., Tylkowski B., Regel-Rosocka M., *Badanie skuteczności strącania i aktywności katalitycznej nanocząstek PGM na nośniku TiO₂*, BioOrg 2022 IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 3.12.2022, Poznań, Polska, strony 561-564. **MEiN**₂₀₂₂=**20**.

5. Rzelewska-Piekut M., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Strącanie aktywnych nanocząstek platynowców*, BioOrg 2022 IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 3.12.2022, Poznań, Polska, strony 526-528. **MEiN₂₀₂₂=20**.
6. Rzelewska-Piekut M., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Badanie wpływu różnych czynników na strącanie aktywnych nanocząstek platynowców*, 3rd Seminar on Practical Aspects of Chemical Engineering PAIC 2022, 7-8.06.2022, Zaniemyśl, Polska, strony 369-374. **MEiN₂₀₂₂=20**.
7. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Cierpiszewski R., Regel-Rosocka M., *Czteroetapowa metoda odzysku platynowców ze zużytego katalizatora samochodowego*, 3rd Seminar on Practical Aspects of Chemical Engineering PAIC 2022, 7-8.06.2022, Zaniemyśl, Polska, strony 479-485. **MEiN₂₀₂₂=20**.
8. **Wiecka Z.**, Cieślak D., Lota G., Regel-Rosocka M., *Badanie skuteczności strącania i właściwości katalitycznych cząstek palladu*, XV Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, 29-30.06.2021, Lublin, Polska, strony 272-275. **MEiN₂₀₂₁=20**.
9. Rzelewska-Piekut M., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *W poszukiwaniu wtórnych źródeł cennych metali - zużyte katalizatory samochodowe*, XV Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, 29-30.06.2021, Lublin, Polska, strony 339-346. **MEiN₂₀₂₁=20**.
10. **Wiecka Z.**, Łopińska E., Rzelewska-Piekut M., Regel-Rosocka M., *Hydrometallurgical recovery of metal ions from spent catalytic converters*, 9th International Symposium Circular Economy, MBT, MRF and Recycling, 18-20.05.2021, Karlsruhe, Germany, strony 581-590. **MEiN₂₀₂₁=5**.
11. Rzelewska-Piekut M., Krawczyk P., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Spent automotive converters as a secondary resource of platinum group metals*, 9th International Symposium Circular Economy, MBT, MRF and Recycling, 18-20.05.2021, Karlsruhe, Germany, strony 570-580. **MEiN₂₀₂₁=5**.
12. Lubiszewska O., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Badanie skuteczności ługowania metalu ze zużytych katalizatorów przemysłowych*, XII Ogólnopolskie Sympozjum

"Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości", 25-27.06.2019, Lublin, Polska strony 396-399. **MEiN₂₀₁₉=20**.

13. **Wiecka Z.**, Ślachciński M., Regel-Rosocka M., *Hydrometalurgiczny odzysk kobaltu z roztworów po ługowaniu zużytych katalizatorów przemysłowych*, XII Ogólnopolskie Sympozjum "Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości", 25-27.06.2019, Lublin, Polska, strony 400-403. **MEiN₂₀₁₉=20**.
14. **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Czteroetapowy odzysk kobaltu ze zużytych katalizatorów przemysłowych*, BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 7.12.2019, Poznań, Polska, strony 162-163. **MEiN₂₀₁₉=20**.
15. Janiszewska M., **Wiecka Z.**, Kadłubowicz A., Staszak K., Regel-Rosocka M., *Wpływ składu odpadowych roztworów wodnych na ekstrakcję jonów metali*, BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 7.12.2019, Poznań, Polska, strony 119-121. **MEiN₂₀₁₉=20**.

Wystąpienia konferencyjne:

1. **Wiecka Z.**, Cieślak D., Lota G., Regel-Rosocka M., *Badanie skuteczności strącania i właściwości katalitycznych cząstek palladu*, XV Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, 29-30.06.2021, Lublin, Polska.
2. **Wiecka Z.**, Łopińska E., Rzelewska-Piekut M., Regel-Rosocka M., *Hydrometallurgical recovery of metal ions from spent catalytic converters*, 9th International Symposium Circular Economy, MBT, MRF and Recycling, 18-20.05.2021, Karlsruhe, Germany.
3. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Regel-Rosocka M., *Badanie skuteczności wydzielania metali z katalizatora samochodowego za pomocą kwasów karboksylowych*, III Edycja Studenckiej Konferencji Nauk Ścisłych im. prof. Antoniego Hoborskiego, 14.11.2020, Kraków, Polska.
4. **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Wpływ kwasów karboksylowych na wydzielenie jonów metali z katalizatorów samochodowych*, I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 26-27.09.2020, Polska.

Postery:

1. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Zembruska J., Regel-Rosocka M., Nanocząstki PGM na nośniku TiO₂ jako katalizatory w reakcji fotodegradacji ibuprofenu, Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, 27-29.06.2023, Lublin, Polska.
2. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Zembruska J., Regel-Rosocka M., Synteza nanocząstek PGM i ich zastosowanie w reakcjach katalitycznych, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa PUTChemikon, 6.05.2023, Poznań, Polska.
3. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Zembruska J., Cota I., Tylkowski B., Regel-Rosocka M., Badanie skuteczności strącania i aktywności katalitycznej nanocząstek PGM na nośniku TiO₂, BioOrg 2022 IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 3.12.2022, Poznań, Polska.
4. Rzelewska-Piekut M., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Strącanie aktywnych nanocząstek platynowców*, BioOrg 2022 IV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 3.12.2022, Poznań, Polska.
5. Rzelewska-Piekut M., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Badanie wpływu różnych czynników na strącanie aktywnych nanocząstek platynowców*, 3rd Seminar on Practical Aspects of Chemical Engineering PAIC 2022, 7-8.06.2022, Zaniemyśl, Polska.
6. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Cierpiszewski R., Regel-Rosocka M., *Czteroetapowa metoda odzysku platynowców ze zużytego katalizatora samochodowego*, 3rd Seminar on Practical Aspects of Chemical Engineering PAIC 2022, 7-8.06.2022, Zaniemyśl, Polska
7. Rzelewska-Piekut M., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Badanie skuteczności strącania aktywnych katalitycznie nanocząstek PGM jako podstawa recyklingu zużytych katalizatorów samochodowych*, X Kongres Technologii Chemicznej, 11-14.05.2022, Wrocław, Polska.
8. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Regel-Rosocka M., Kwasy karboksylowe jako wstępny etap hydrometalurgicznego odzysku jonów metali ze zużytych katalizatorów samochodowych, II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 20-21.03.2021, Polska.

9. **Wiecka Z.**, Rzelewska-Piekut M., Regel-Rosocka M., *Hydrometalurgiczny odzysk jonów metali ze zużytych katalizatorów samochodowych*, Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa "Blżej Chemii", 9-10.01.2021, Kraków, Polska.
10. Lubiszewska O., **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Badanie skuteczności ługowania metalu ze zużytych katalizatorów przemysłowych*, XII Ogólnopolskie Sympozjum "Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości", 25-27.06.2019, Lublin, Polska.
11. **Wiecka Z.**, Ślachciński M., Regel-Rosocka M., *Hydrometalurgiczny odzysk kobaltu z roztworów po ługowaniu zużytych katalizatorów przemysłowych*, XII Ogólnopolskie Sympozjum "Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości", 25-27.06.2019, Lublin, Polska.
12. **Wiecka Z.**, Regel-Rosocka M., *Czteroetapowy odzysk kobaltu ze zużytych katalizatorów przemysłowych*, BioOrg 2019 III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, 7.12.2019, Poznań, Polska.

VIII. Streszczenie w języku polskim

Zawartość platynowców (Pt, Pd i Rh) w skorupie ziemskiej szacuje się na $10^{-6}\%$, dlatego poszukuje się nowych rozwiązań, w celu odzyskania tych metali z surowców wtórnych, takich jak zużyte katalizatory samochodowe, a także sprzęt elektroniczny. Wewnątrz katalizatora samochodowego znajduje się nośnik o strukturze plastra miodu, który pokryty jest warstwą Al_2O_3 na którą rozpylane są aktywne platynowce takie jak: Pt, Pd oraz Rh. Wewnątrz katalizatora znajdują się także znaczne ilości metali nieszlachetnych, m.in. Al, Mg, Zn, Fe i Cu. Platynowce znajdujące się w roztworze po ługowaniu zużytych katalizatorów można następnie wykorzystać poprzez otrzymywanie nowego katalizatora, który może zostać użyty w reakcjach katalitycznych.

W niniejszej pracy przedstawiono badania skupiające się na hydrometalurgicznym odzyskiem metali z grupy platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych, co jest nie tylko opłacalne z ekonomicznego punktu widzenia, ale także ważne dla ochrony środowiska i gospodarki o obiegu zamkniętym. Zaproponowano proces złożony z kilku etapów, na początku zmielony katalizator ługowano w mniej rygorystycznych warunkach (kwasy karboksylowe: mrówkowy, mlekowy, szczawiowy i cytrynowy) w celu wydzielenia jonów metali nieszlachetnych oraz oczyszczania katalizatora przed drugim stopniem ługowania. Drugim etapem procesu było ługowanie za pomocą bardziej agresywnych kwasów i utleniaczy, m.in. $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ i wody królewskiej, w celu odzysku PGM z katalizatora pozostałego po pierwszym etapie ługowania. W kolejnym etapie roztwory modelowe jak i rzeczywiste zawierające jony PGM poddano ekstrakcji ciecz-ciecz przy użyciu dwóch różnych ekstrahentów: czwartorzędowych soli pirydyniowych i soli fosfoniowej, w celu oddzielenia PGM od reszty jonów metali. Następnie przeprowadzono reekstrakcję PGM z naładowanych faz organicznych do wodnej. Badania związane z ekstrakcją i reekstrakcją metali były przeprowadzone także z roztworów rzeczywistych po ługowaniu zużytego katalizatora samochodowego. Ostatnim etapem zaproponowanego procesu było wytwarzanie nanocząstek PGM bez nośnika i na nośniku TiO_2 zarówno z modelowego, jak i z rzeczywistego roztworu po reekstrakcji. Aktywność katalityczną otrzymanych PGM-NP potwierdzono w reakcji redukcji 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu oraz w degradacji ibuprofenu.

Otrzymane wyniki w niniejszej pracy przyczyniły się do poszerzenia wiedzy na temat recyklingu metali szlachetnych. Wyniki uzyskane w badaniach z zastosowaniem rzeczywistych i modelowych roztworów pozwoliły lepiej zrozumieć reakcję strącania nanocząstek PGM oraz ich aktywność katalityczną. Odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie metali szlachetnych jest nie tylko ważne z ekonomicznego punktu widzenia, ale także przyjazne dla środowiska.

IX. Streszczenie w języku angielskim

The content of platinum group metals (Pt, Pd and Rh) in the Earth's crust is estimated at $10^{-6}\%$, therefore new solutions are being sought to recover these metals from secondary raw materials, such as spent catalytic converters and waste electronic equipment. Inside the catalytic converter, there is a honeycomb carrier covered with an Al_2O_3 layer onto which active platinum metals such as Pt, Pd and Rh are embedded. There are also significant amounts of base metals inside the catalytic converter, including: Al, Mg, Zn, Fe and Cu. The platinum group metals found in the solution after leaching the spent catalytic converters can then be utilized by obtaining a new catalyst that can be used in various catalytic reactions. The PhD thesis presents research focusing on the hydrometallurgical recovery of PGM from spent automotive catalytic converters. Such a process is not only profitable from an economic point of view, but also important for the protection of the environment and the circular economy approach. A process consisting of several stages was proposed. In the beginning, the ground catalyst was leached under weak acidic conditions (carboxylic acids: formic, lactic, oxalic and citric acids) in order to separate base metal ions and purify the catalyst before the second stage of leaching. The second stage of the process was leaching with more aggressive acids and oxidants, including $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ and aqua regia, in order to recover PGM from the catalyst remaining after the first stage of leaching. In the next step, the model solution containing PGM ions was subjected to liquid-liquid extraction using two different extractants: quaternary pyridinium salts and phosphonium salt, in order to separate PGM from the rest of the base metal ions. Then, PGM was stripped from the loaded organic phase to the aqueous ones. Research related to the extraction and stripping of metals was also carried out from pregnant solutions after leaching of spent catalytic converters. The last stage of the process was the precipitation of PGM nanoparticles without a carrier and on a TiO_2 carrier, both from the model and from the real solution after stripping. The catalytic activity of the obtained PGM-NP was tested in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol and in the degradation of ibuprofene.

The obtained results contributed to expanding knowledge about the recycling of precious metals. The results obtained in studies using real and model solutions allowed for a better understanding of the precipitation reaction of PGM nanoparticles and their

catalytic activity. The recovery and reuse of precious metals is not only important from the economic point of view, but also environmentally friendly.

X. Literatura

1. Gunn G., Platinum-group metals, Critical metals handbook, Wiley, 2014, New York, 284-311.
2. Johnson Matthey, PGM management, <http://www.platinum.matthey.com/about-pgm/applications/properties-of-pgm> (dostęp 03.01.2022).
3. Trębacz H., Michno P., *Występowanie platynowców w środowisku i ich zastosowanie*, Structure and Environment, 2017, 9, 4, 283-299.
4. Godlewska-Żyłkiewicz B., Pyrżyńska K., *Platynowce zastosowanie i metody oznaczania*, Warszawa, 2012.
5. Johnson Matthey Price Charts (2022). <http://www.platinum.matthey.com/prices/pricecharts>. (dostęp 02.07.2023).
6. Winton, Investment Catalysts, www.winton.com/longer-view/palladium-price-swings (dostęp 05.01.2022).
7. Kasprzak-Czelej A., *Długookresowa zależność cen metali szlachetnych i ropy naftowej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach, 2018, 370, 27-50.
8. Porozumienie paryskie, OJ L 282, 19.10.2016, 4-18. ([https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=CELEX:22016A1019\(01\)](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=CELEX:22016A1019(01)))
9. Hughes A.E., Haque N., Northey S.A., Giddey S., *Platinum Group Metals: A Review of Resources, Production and Usage with a Focus on Catalysts*, Resources, 2021, 10, 9, 93. doi:10.3390/resources10090093
10. Zientek M.L., Loferski P.J., Parks H.L., Schulte R.F., Seal R.R., II, 2017, Platinum-group elements, chap. N of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., *Critical mineral resources of the United States- Economic and environmental geology and prospects for future supply*, U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, N1-N91. doi:10.3133/pp1802N
11. Yakoumis I., Panou M., Moschovi A.M., Pantias D., *Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: A review*, Clean. Eng. Technol., 2021, 3, 100112. doi:10.1016/j.clet.2021.100112
12. Fornalczyk A., *Industrial catalysts as a source of valuable metals*, JAMME, 2012, 55, 864-868.
13. Johnson Matthey, *PGM market report May 2021* (dostęp 10.01.2022).
14. Staszak K., *Chemical and petrochemical industry*, Phys. Sci. Rev., 2018, 4. doi:10.1515/psr-2018-0025
15. Thermofisher scientific, Platinum Group Metals Connect, www.thermofisher.com/blog/metals/platinum-group-metals-connect-electronics-applications/ (dostęp 07.02.2022).
16. Morris D., McGrath R., *ZGS Platinum Materials for Improved Glass Manufacturing Equipment and Laboratory Ware*, Platin. Met. Rev., 2013, 57, 230-232. doi:10.1595/147106713X668901
17. Rana B.B., *Corrosion by a heavy metal oxide glass*, J. Mater. Sci. Technol., 2005, 21, 243-245.
18. Cowley A., Woodward B., *A Healthy Future: Platinum in Medical Applications*, Platinum Metals Rev., 2011, 55, 2. doi:10.1595/147106711x566816
19. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2023/851 z dnia 19 kwietnia 2023 r.
20. Hsu T., Lucas A., Qiu Z., Li M., Yu Q., *Exploring the Chinese Gem and Jewellery Industry*, Gems. Gemol., 2014, 50, 2-29.
21. Guillén-Hurtado N., Rico-Pérez V., García-García A., Lozano-Castelló D., Bueno-López A., *Three-way catalyst: past, present and future*, Dyna, 2012, 79, 114-121.
22. Thakur P., *Diesel Exhaust Control*, Advanced Mine Ventilation, Woodhead Publishing, 2019, 157-187. doi:10.1016/B978-0-08-100457-9.00011-0
23. Fornalczyk A., Saternus M., *Recykling zużytych katalizator w samochodowych*, Rudy Metale Nieżelazne, 2007, 52, 6, 326-332.
24. Kritsanaviparkporn E., Baena-Moreno F.M., Reina T.R., *Catalytic Converters for Vehicle Exhaust: Fundamental Aspects and Technology Overview for Newcomers to the Field*, Chemistry, 2021, 3, 2, 630-646. doi:10.3390/chemistry3020044
25. Xia J., Ghahreman A., *Platinum group metals recycling from spent automotive catalysts: metallurgical extraction and recovery technologies*, Sep. Purif. Technol., 2023, 311, 123357, doi:10.1016/j.seppur.2023.123357
26. Durilla M., Hizny W.J., Mack S., *Carbon monoxide oxidizers*, In Heat Recover Steam Generator Technology, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017.
27. Dell R.M., Moseley P.T., Rand D.A., *Development of Road Vehicles with Internal-Combustion Engines*, In Towards Sustainable Road Transport, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2014.

28. Paranjpe R., Suresh A.K., Preeti A., *Understanding Pt–Rh Synergy in a Three-Way Catalytic Converter*, Int. J. Chem. React. Eng., 2013, 11, 1, 535-542. doi:10.1515/ijcre-2013-0072
29. Govender S., Friedrich H.B., *Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation*, Catalysts, 2017, 7, 2, 62. doi:10.3390/catal7020062
30. Yakoumis I., Moschovi A.M., Giannopoulou I., Pantias D., *Real life experimental determination of platinum group metals content in automotive catalytic converters*, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 2018, 329, 12009.
31. Czora M., Gambuś F., *Samochodowe reaktory katalityczne oraz ich wpływ na środowisko*, Czasopismo Techniczne Mechanika, 2012, 109, 26, 41-56.
32. Fornalczyk A., Saternus M., *Removal of platinum group metals from the used auto catalytic converter*, Metalurgija, 2009, 48, 2, 133-136.
33. Hu Z., *A Pt–Rh synergism in Pt/Rh three-way catalysts*, Chem. Commun., 1996, 879-880. doi:10.1039/CC9960000879
34. Nagao Y., Nakahara Y., Sato T. Nakano S., Machida M., *TWC Performance of Honeycomb Catalysts Coated with Pd-Supported 10Al₂O₃ · 2B₂O₃ and Its Cation-Substituted Compounds*, Emiss. Control Sci. Technol., 2016, 2, 57-65. doi:10.1007/s40825-016-0037-z
35. Willner J., Fornalczyk A., *Złom elektroniczny jako źródło metali szlachetnych*, Przemysł Chemiczny, 2012, 91, 4, 517-521.
36. Granados-Fernández R., Montiel M.A., Díaz-Abad S., Rodrigo M.A., Lobato J., *Platinum Recovery Techniques for a Circular Economy*, Catalysts, 2021, 11, 8, 937. doi:10.3390/catal11080937
37. Saternus M., Fornalczyk A., Gašior W., Dębski A., Terlicka S., *Modifications and Improvements to the Collector Metal Method Using an mhd Pump for Recovering Platinum from Used Car Catalysts*, Catalysts, 2020, 10, 8, 880. doi:10.3390/catal10080880
38. Yakoumis I., Panou M., Moschovi A.M., Pantias D., *Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: A review*, Clean. Eng. Technol., 2021, 3, 100112. doi:10.1016/j.clet.2021.100112
39. Trinh H.B., Lee J.C., Suh Y.J., Lee J., *A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: Towards the development of sustainable metallurgy*, Waste Manag., 2020, 1, 114, 148-165. doi:10.1016/j.wasman.2020.06.030
40. Peng Z., Li Z., Lin X., Tang H., Ye L., Ma Y., Rao M., Zhang Y., Li G., Jiang T., *Pyrometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Catalysts*, JOM, 2017, 69, 1553-1562. doi:10.1007/s11837-017-2450-3
41. Panda R., Jha M.K., Pathak D.D., *Commercial Processes for the Extraction of Platinum Group Metals (PGMs)*, In Rare Metal Technology, The Minerals, Metals & Materials Series, 2018, Springer: Cham, Switzerland, 119-130.
42. Xu B., Chen Y., Zhou Y., Zhang B., Liu G., Li Q., Yang Y., Jiang T., *A Review of Recovery of Palladium from the Spent Automobile Catalysts*, Metals, 2022, 12, 4, 533. doi:10.3390/met12040533
43. Wiecka Z., Rzelewska-Piekut M., Cierpiszewski R., Staszak K., Regel-Rosocka M., *Hydrometallurgical Recovery of Cobalt(II) from Spent Industrial Catalysts*, Catalysts, 2020, 10, 61-1-61-13. doi:10.3390/molecules27020390
44. Łętowski F., *Podstawy hydrometalurgii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1975.
45. Free M.L., *Chapter 2 Chemical Fundamentals of Hydrometallurgy*, Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications, Wiley-TMS; 1st edition, 2013.
46. Faraji F., Alizadeh A., Rashchi F., Mostoufi N., *Kinetics of leaching: a review*, Reviews in Chemical Engineering, 2022, 38, 2, 113-148. doi:10.1515/revce-2019-0073
47. Ruan Z., Li M., Gao K., Zhang D., Huang L., Xu W., Liu X., *Effect of Particle Size Refinement on the Leaching Behavior of Mixed Rare-Earth Concentrate Using Hydrochloric Acid*, ACS Omega, 2019, 4, 6, 9813-9822. doi:10.1021/acsomega.9b01141
48. Li J., Xiong D., Chen H., Wang R., Liang Y., *Physicochemical factors affecting leaching of laterite ore in hydrochloric acid*, Hydrometallurgy, 2012, 129-130, 14-18. doi:10.1016/j.hydromet.2012.08.001
49. Willner J., Pacholewska M., Fornalczyk A., Saternus M., *Wprowadzenie do hydrometalurgii i biometalurgii metali nieżelaznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015, 111-138.
50. Berk Z., *Food Process Engineering and Technology*, Extraction 11, 2018, 289-310. doi:10.1016/B978-0-12-812018-7.00011-7
51. Ruan Z., Li M., Gao K., Zhang D., Huang L., Xu W., Liu X., *Effect of Particle Size Refinement on the Leaching Behavior of Mixed Rare-Earth Concentrate Using Hydrochloric Acid*, ACS Omega, 2019, 4, 6, 9813-9822. doi:10.1021/acsomega.9b01141

52. Li J., Xiong D., Chen H., Wang R., Liang Y., *Physicochemical factors affecting leaching of laterite ore in hydrochloric acid*, Hydrometallurgy, 2012, 129-130, 14-18. doi:10.1016/j.hydromet.2012.08.001
53. Chmielewski T., *Ługowanie metali z rud, koncentratów, półproduktów i odpadów*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 1996, 30, 217-231.
54. Sanak-Rytlewska S., Gala A., *Metody odzysku niektórych metali z koncentracji oceanicznych*, Górnictwo i Geoinżynieria, 2011, Zeszyt 4/1, 341-348.
55. Gupta C.K., *Hydrometallurgy*, In Chemical Metallurgy-Principles and Practice, Wiley-VCH: Weinheim, 2003, 459-580.
56. Atia T.A., Wouters W., Monforte G., Spooren J., *Microwave chloride leaching of valuable elements from spent automotive catalysts: Understanding the role of hydrogen peroxide*, Resour. Conserv. Recycl., 2021, 166, 105349. doi:10.1016/j.resconrec.2020.105349
57. Spooren J., Atia T.A., *Combined microwave assisted roasting and leaching to recover platinum group metals from spent automotive catalysts*, Miner. Eng., 2020, 146, 106153. doi:10.1016/j.mineng.2019.106153
58. Pietrelli L., Fontana D., *Automotive spent catalysts treatment and platinum recovery*, Int. J. Environ. Waste Manage, 2013, 11, 2, 222-232. doi:10.1504/IJEW.2013.051845
59. Ding Y., Zheng H., Li J., Zhang S., Liu B., Ekberg C., *An Efficient Leaching of Palladium from Spent Catalysts through Oxidation with Fe(III)*, Materials (Basel), 2019, 12, 8, 1205. doi:10.3390/ma12081205
60. Fornalczyk A., Kraszewski M., Willner J., Kaduková J., Mrážiková A., Marcinčáková R., Velgosová O., *Dissolution of Metal Supported Spent Auto Catalysts in Acids*, Arch. Metall. Mater., 2016, 61, 1, 233-236.
61. Jha M.K., Lee J., Kim M., Jeong J., Kim B., Kumar V., *Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review*, Hydrometallurgy, 2013, 133, 23-32. doi:10.1016/j.hydromet.2012.11.012
62. Saturnus M., Fornalczyk A., Lisińska M., Willner J., *Role of Oxidizing Agents in Leaching Process of Electronic Waste*, Arch. Metall. Mater, 2018, 63, 2, 969-974.
63. Nguyen V.T., Riaño S., Aktan E., Deferm C., Fransaer J., Binnemans K., *Solvometallurgical Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automotive Catalysts*, ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 9, 1, 337-350. doi:10.1021/acssuschemeng.0c07355
64. Harjanto S., Cao Y., Shibayama A., Naitoh I., Nanami T., Kasahara K., Okumura Y., Liu K., Fujita T., *Leaching of Pt, Pd and Rh from Automotive Catalyst Residue in Various Chloride Based Solutions*, Mater. Trans., 2006, 47, 1, 129-135. doi:10.2320/matertrans.47.129
65. Nogueira C.A., Paiva A.P., Oliveira P.C., Costa M.C., Rosa da Costa A.M., *Oxidative leaching process with cupric ion in hydrochloric acid media for recovery of Pd and Rh from spent catalytic converters*, J. Hazard. Mater., 2014, 278, 82-90. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.05.099
66. Rzelewska-Piekut M., Pauksza D., Regel-Rosocka M., *Hydrometallurgical recovery of platinum group metals from spent automotive converters*, Physicochem. Probl. Miner. Process., 2021, 57, 2, 84-95. doi:10.37190/ppmp/132779
67. Renner H., Schlamp G., Kleinwächter I., Drost E., Lüscho H.M., Tews P., Panster P., Diehl M., Lang J., Kreuzer T., Knödler A., Starz K.A., Dermann K., Rothaut J., Drieselman R., *Platinum Group Metals and Compounds*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2001. doi:10.1002/14356007.a21_075
68. Ilyas S., Srivastava R.R., Kim H., Cheema H.A., *Hydrometallurgical recycling of palladium and platinum from exhausted diesel oxidation catalysts*, Sep. Purif. Technol, 2020, 248, 117029. doi:10.1016/j.seppur.2020.117029
69. Wolsey W.C., Reynolds C.A., Kleinberg J., *Complexes in the Rhodium(III)-Chloride System in Acid Solution*, Inorg. Chem. 1963, 2, 3, 463-468. doi:10.1021/ic50007a009
70. Cruywagen J.J., Kriek R.J., *Complexation of palladium(II) with chloride and hydroxide*, J. Coord. Chem., 2007, 60, 4, 439-447. doi:10.1080/00958970600873588
71. Colombo C., Oates C.J., Monhemius A.J., Plant J.A., *Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2008, 8, 1, 91-101. doi:10.1144/1467-7873/07-151
72. Narbutt J., *Chapter 4 - Fundamentals of Solvent Extraction of Metal Ions*, In Handbooks in Separation Science, Liquid-Phase Extraction, Elsevier, 2020, 121-155. doi:10.1016/B978-0-12-816911-7.00004-9
73. Meshram P., Virolainen S., Abhilash, Sainio T., *Solvent Extraction for Separation of 99.9% Pure Cobalt and Recovery of Li, Ni, Fe, Cu, Al from Spent LIBs*, Metals, 2022, 12, 6, 1056. doi:10.3390/met12061056
74. Zhang J., Zhao B., Schreiner B., *Solvent Extraction in Metal Hydrometallurgy*, In: Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements, Springer, Cham., 2016. doi:10.1007/978-3-319-28235-0_3

75. AliAkbari R., Marfavi Y., Kowsari E., Ramakrishna S., *Recent Studies on Ionic Liquids in Metal Recovery from E-Waste and Secondary Sources by Liquid-Liquid Extraction and Electrodeposition: a Review*, Mater. Circ. Econ, 2020, 2, 10. doi:10.1007/s42824-020-00010-2
76. Molenda J., *Technologia chemiczna*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1997.
77. Patel K., Panchal N., Ingle P., *Review of Extraction Techniques*, IJARCS, 2019, 6, 3, 06-21.
78. Dyrektywa UE: 67/548/EEC z 27 czerwca 1967 roku.
79. Kyuchoukov G., Yankov D., *Theoretical and Experimental Study of Lactic Acid Stripping from Loaded Organic Phase*, Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49, 17, 8238-8243. doi:10.1021/ie100914n
80. Jalil M.J., Zaini M.S.Z, Azmi I.S., Shah N., *Extraction and Stripping Behaviour Study on Gold Recovery from Printed Circuit Board*, 2019, IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci., 268 012003.
81. Harvianto G.R., Kim S-H., Ju C-S., *Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater*, Rare Metals, 2016, 35, 12, 948-953. doi:10.1007/s12598-015-0453-1
82. Nguyen V.T., Lee J.C., Chagnes A., Kim M.S., Jeong J., Cote G., *Highly selective separation of individual platinum group metals (Pd, Pt, Rh) from acidic chloride media using phosphonium-based ionic liquid in aromatic diluent*, RSC Adv., 2016, 6, 67, 62717-62728, doi:10.1039/C6RA09328K
83. Sun P.P., Lee J.Y., Lee M.S., *Separation of Pt(IV) and Rh(III) from Chloride Solution by Solvent Extraction with Amine and Neutral Extractants*, Mater. Trans., 2011, 52, 11, 2071-2076. doi:10.2320/matertrans.M2011159
84. Wei W., Cho C.W., Kim S., Song M.H., Bediako J.K., Yun Y.S., *Selective recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) from aqueous solutions by liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336*, J. Mol. Liq., 2016, 216, 18-24. doi:10.1016/j.molliq.2016.01.016
85. Paiva A.P., Nogueira C.A., *Ionic Liquids in the Extraction and Recycling of Critical Metals from Urban Mines*, Waste Biomass Valor, 2021, 12, 1725-1747. doi:10.1007/s12649-020-01115-0
86. Rane M.V., Venugopal V., *Study on the extraction of palladium(II) and platinum(IV) using LIX 84I*, Hydrometallurgy, 2006, 84, 1, 54-59. doi:10.1016/j.hydromet.2006.04.005
87. Truong H.T., Lee M.S., Senanayake G., *Separation of Pt(IV), Rh(III) and Fe(III) in acid chloride leach solutions of glass scraps by solvent extraction with various extractants*, Hydrometallurgy, 2018, 175, 232-239.
88. Regel-Rosocka M., Wisniewski M., Borowiak-Resterna A., Cieszynska A., Sastre A.M., *Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with pyridinecarboxamides and ACORGA® CLX50*, Sep. Purif. Technol., 2007, 53, 337-341.
89. Rzelewska-Piekut M., Regel-Rosocka M., *Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III) and Rh(III) from model chloride solutions by liquid-liquid extraction with phosphonium ionic liquids*, Sep. Purif. Technol., 2018, 212, 791-801.
90. Kopylovich M.N., Ribeiro A., Alegria E., Martins N., Martins L., Pombeiro A., *ChemInform Abstract: Catalytic Oxidation of Alcohols: Recent Advances*, ChemInform, 2016, 47. doi:10.1002/chin.201647261.
91. Yacouba A.R.C., Ibrahim S.L., Natatou I., *Comparative study of solvent extraction of molybdenum by various extractants*, Turk. J. Chem., 2019, 43, 1. doi:10.3906/kim-1803-51
92. Rane M.V., *PGM ore processing: LIX reagents for palladium extraction & platinum stripping from Alamine 336 using NaOH-NaCl*, Miner. Eng., 2019, 138, 119-124. doi:10.1016/j.mineng.2019.04.044
93. Gandhi M.R., Yamada M., Haga K., Shibayama A., *Synthesis of pincer-type extractants for selective extraction of palladium from PGMs: An improved liquid liquid extraction approach to current refining processes*, Sci. Rep., 2017, 7, 8709-8722.
94. Wang J., Xu W., Liu H., Yu F., Wang H., *Extractant structures and their performance for palladium extraction and separation from chloride media: A review*, Miner. Eng., 2021 163, 106798. doi:10.1016/j.mineng.2021.106798
95. Suzuki T., Ogata T., Narita H., *Selective precipitation of palladium(II) over platinum(IV) in hydrochloric acid solution by 2-chloropyridine*, Chem. Lett., 2018, 47, 389-391. doi:10.1246/cl.171135
96. Rzelewska M., Wiśniewski M., Regel-Rosocka M., *Effect of composition and ageing of chloride solutions on extraction of Rh(III) and Ru(III) with phosphonium ionic liquids Cyphos IL 101 and IL 104*, Sep Sci Technol., 2018, 53, 8, 1249-1260. doi: 10.1080/01496395.2017.1295996
97. Wiecka Z., Rzelewska-Piekut M., Regel-Rosocka M., *Recovery of platinum group metals from spent automotive converters by leaching with organic and inorganic acids and extraction with quaternary phosphonium salts*, Sep. Purif. Technol., 2022, 280, 119933. doi:10.1016/j.seppur.2021.119933
98. Paiva A.P., Piedras F.V., Rodrigues P.G., Nogueira C.A., *Hydrometallurgical recovery of platinum-group metals from spent auto-catalysts – Focus on leaching and solvent extraction*, Sep. Purif. Technol., 2022, 286, 120474. doi:10.1016/j.seppur.2022.120474

99. Ilyas S., Kim H., Srivastava R.R., *Separation of platinum group metals from model chloride solution using phosphonium-based ionic liquid*, Sep. Purif. Technol., 2021, 278, 119577. doi:10.1016/j.seppur.2021.119577
100. Truong H.T., Lee M.S., *Separation of Pd(II) and Pt(IV) from hydrochloric acid solutions by solvent extraction with Cyanex 301 and LIX 63*, Miner. Eng., 2018, 115, 13-20. doi:10.1016/j.mineng.2017.10.001
101. Firmansyah M.L., Kubota F., Goto M., *Solvent extraction of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) with the ionic liquid trioctyl(dodecyl) phosphonium chloride*, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2018, 93, 1714-1721.
102. Nguyen V.T., Riaño S., Binnemans K., *Separation of precious metals by split-anion extraction using water-saturated ionic liquids*, Green Chem., 2020, 22, 8375. doi:10.1039/D0GC02356F
103. Méndez A., Nogueira C.A., Paiva A.P., *Recovery of Platinum from a Spent Automotive Catalyst through Chloride Leaching and Solvent Extraction*, Recycling, 2021, 6, 2, 27. doi:10.3390/recycling6020027
104. Katsuta S., Tamura J., *Extraction of Palladium(II) and Platinum(IV) from Hydrochloric Acid Solutions with Trioctylammonium Nitrate Ionic Liquid without Dilution*, J. Solution Chem., 2018, 47, 1293-1308. doi:10.1007/s10953-018-0745-9
105. Kubota F., Shigyo E., Yoshida W., Goto M., *Extraction and Separation of Pt and Pd by an Imidazolium-Based Ionic Liquid Combined with Phosphonium Chloride*. Solvent Extr. Res. Dev., 2017, 24, 2, 97-104. doi:10.15261/serdj.24.97
106. Wang C, Lu W., Tong Y, Zheng Y., Yang Y., *The application of ionic liquid-based system in the extraction of palladium: synthesis, characterization and computer calculation of palladium complexes*, RSC Adv., 2014, 4, 100, 57009-57015. doi:10.1039/C4RA07563C
107. Yoshida W., Baba Y., Kubota F., Kamiya N., Goto M., *Extraction and Stripping Behavior of Platinum Group Metals Using an Amic-Acid-Type Extractant*, J. Chem. Eng. Japan, 2017, 50, 7, 521-526. doi:10.1252/jcej.16we335
108. Lanaridi O., Schnürch M., Limbeck A., Schröder K., *Liquid- and Solid-based Separations Employing Ionic Liquids for the Recovery of Platinum Group Metals Typically Encountered in Catalytic Converters: A Review*, ChemSusChem, 2022, 15, 6. doi:10.1002/cssc.202102262
109. Świdarska-Środa A., Łojkowski W., Lewandowska M. i in. (red.): Świat nanocząstek, 2016, Wydawnictwo Naukowe PWN.
110. Khan I., Saeed K., Khan I., *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*, Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12, 7, 908-931. doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.011
111. Wu Q., Miao W., Zhang Y., Gao H., Hui D., *Mechanical properties of nanomaterials: A review*, Nanotechnology Reviews, 2020, 9, 1, 259-273. doi:10.1515/ntrev-2020-0021
112. Murty B.S., Shankar P., Raj B., Rath B.B., Murday J., *Unique Properties of Nanomaterials. In: Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-28030-6_2
113. Somwanshi S.B., Somvanshi S.B., Kharat P.B., *Nanocatalyst: A Brief Review on Synthesis to Applications*, J. Phys. Conf. Ser., 2020, 1644. doi:10.1088/1742-6596/1644/1/012046
114. Patil S.P., Burungale V.V., *2 - Physical and chemical properties of nanomaterials*, In *Micro and Nano Technologies*, Nanomedicines for Breast Cancer Theranostics, Elsevier, 2020, 17-31. doi:10.1016/B978-0-12-820016-2.00002-1
115. Narayan N., Meiyazhagan A., Vajtai R., *Metal Nanoparticles as Green Catalysts*, Materials (Basel), 2019, 12, 21, 3602. doi:10.3390/ma12213602
116. Prinsen P., Luque R., *Chapter 1: Introduction to Nanocatalysts*, in *Nanoparticle Design and Characterization for Catalytic Applications in Sustainable Chemistry*, 2019, 1-36. doi:10.1039/9781788016292-00001
117. Sánchez-López E., Gomes D., Esteruelas G., Bonilla L., Lopez-Machado A.L., Galindo R., Cano A., Espina M., Ettcheto M., Camins A., Silva A.M., Durazzo A., Santini A., Garcia M.L., Souto E.B., *Metal-Based Nanoparticles as Antimicrobial Agents: An Overview*, Nanomaterials, 2020, 10, 2, 292. doi:10.3390/nano10020292
118. Staroń A., Długosz O., *Antimicrobial properties of nanoparticles in the context of advantages and potential risks of their use*, Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2021, 56, 6, 680-693. doi:10.1080/10934529.2021.1917936
119. Wang L.L., Hu C., Shao L.Q., *The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future*, Int J Nanomedicine, 2017, 12, 1227-1249. doi:10.2147/IJN.S121956
120. Zhang J.X.J., Hoshino K., *Chapter 7 - Nanomaterials for molecular sensing*, In *Micro and Nano Technologies, Molecular Sensors and Nanodevices (Second Edition)*, Academic Press, 2019, 413-487. doi:10.1016/B978-0-12-814862-4.00007-7

121. Akbarzadeh A., Samiei M., Davaran S., *Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine*, *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7, 144. doi:10.1186/1556-276X-7-144
122. Dréno B., Alexis A., Chuberre B., Marinovich M., *Safety of titanium dioxide nanoparticles in cosmetics*, *J Eur Acad Dermatol Venereol*, 2019, 33, 34-46. doi:10.1111/jdv.15943
123. Raj S., Jose S., Sumod U.S., Sabitha M., *Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges*, *J Pharm Bioallied Sci.*, 2012, 4, 3, 186-93. doi:10.4103/0975-7406.99016
124. Bilal M., Iqbal H.M.N., *New Insights on Unique Features and Role of Nanostructured Materials in Cosmetics*, *Cosmetics*, 2020, 7, 2, 24. doi:10.3390/cosmetics7020024
125. Vinod T.P., Jelinek R., *Inorganic Nanoparticles in Cosmetics*. In *Nanocosmetics*. Springer, 2019. doi:10.1007/978-3-030-16573-4_3
126. Sargazi S., Laraib U., Er S., Rahdar A., Hassanisaadi M., Zafar M.N., Díez-Pascual A.M., Bilal M. *Application of Green Gold Nanoparticles in Cancer Therapy and Diagnosis*, *Nanomaterials (Basel)*, 2022, 12, 7, 1102. doi:10.3390/nano12071102
127. Jędrzak A., Grześkowiak B.F., Golba K., Coy E., Synoradzki K., Jurga S., Jesionowski T., Mrówczyński R., *Magnetite Nanoparticles and Spheres for Chemo- and Photothermal Therapy of Hepatocellular Carcinoma in vitro*, *Int J Nanomedicine.*, 2020, 15, 7923-7936. doi:10.2147/IJN.S257142
128. Zaffarin M.A.S., Ng SF., Ng M.H., Hassan H., Alias E., *Nano-Hydroxyapatite as a Delivery System for Promoting Bone Regeneration In Vivo: A Systematic Review*, *Nanomaterials (Basel)*, 2021, 29, 11, 10. doi:10.3390/nano11102569
129. Jędrzak A., Kuznowicz M., Rębiś T., Jesionowski T., *Portable glucose biosensor based on polynorepinephrine@magnetite nanomaterial integrated with a smartphone analyzer for point-of-care application*, *Bioelectrochemistry*, 2022, 145, 108071. doi:10.1016/j.bioelechem.2022.108071
130. Ndolomingo M.J., Bingwa N., Meijboom R., *Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts*, *J. Mater.*, 2020, 55, 15, 6195-6241. doi:10.1007/s10853-020-04415-x
131. Moeinzadeh S., Jabbari E., *Nanoparticles and Their Applications*. In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer Handbooks. Springer, Berlin, Heidelberg 2017. doi:10.1007/978-3-662-54357-3_11
132. Das M., Saxena N., Dwivedi P.D., *Emerging trends of nanoparticles application in food technology: Safety paradigms*, *Nanotoxicology*, 2009, 3, 1, 10-18. doi: 10.1080/17435390802504237
133. Joga S., Koyyala V.P.B., *Nanotechnology in Oncology*, *Indian J Med Paediatr Oncol*, 2021, 42, 093-095. doi:10.1055/s-0041-1729727
134. Parveen K., Banse V., Ledwani L., *Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages*, *AIP Conference Proceedings*, 2016, 1724, 020048. doi:10.1063/1.4945168
135. Subhan M.A., Choudhury K.P., Neogi N., *Advances with Molecular Nanomaterials in Industrial Manufacturing Applications*, *Nanomanufacturing*. 2021, 1, 2, 75-97. doi:10.3390/nanomanufacturing1020008
136. Roy A., Elzaki A., Tirth V., Kajoak S., Osman H., Algahtani A., Islam S., Faizo N.L., Khandaker M.U., Islam M.N., Emran T.B., Bilal M., *Biological Synthesis of Nanocatalysts and Their Applications*, *Catalysts*, 2021, 11, 12, 1494. doi:10.3390/catal11121494
137. Huston M, DeBella M, Gupta A., *Green Synthesis of Nanomaterials*. *Nanomaterials*, 2021, 11, 8, 2130. doi:10.3390/nano11082130
138. Oliveira P.F.M., Torresi R.M., Emmerling F., Camargo P.H.C., *Challenges and opportunities in the bottom-up mechanochemical synthesis of noble metal nanoparticles*, *J. Mater. Chem. A*, 2020, 8, 16114-16141. doi:10.1039/D0TA05183G
139. Abid N., Khan A.M., Shujait S., Chaudhary K., Ikram M., Imran M., Haider J., Khan M., Khan Q., Maqbool M., *Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review*, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2022, 300, 102597. doi:10.1016/j.cis.2021.102597
140. Singh P., Kim Y.J., Zhang D., Yang D.C., *Biological Synthesis of Nanoparticles from Plants and Microorganisms*, *Trends Biotechnol*, 2016, 34, 7, 588-599. doi: 10.1016/j.tibtech.2016.02.006
141. Mukherjee S., Patra C.R., *Biologically synthesized metal nanoparticles: recent advancement and future perspectives in cancer theranostics*, *Future Sci OA*, 2017, 3, 3. doi: 10.4155/fsoa-2017-0035
142. Bokov D., Jalil A.T., Chupradit S., Suksatan W., Ansari M.J., Shewael I.H., Valiev G.H., Kianfar E., *Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application*, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2021, 5102014. doi:10.1155/2021/5102014

143. Rane A. V., Kanny K., Abitha V. K., Thomas S., *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*, Synth. Inorg. Nanomater., 2018, 121, 139. doi:10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1
144. Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A.H., Kalaskar M.G., *Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications*, J. Drug Deliv, 2019, 53, 101174. doi:10.1016/j.jddst.2019.101174
145. Jeyaraj M., Gurunathan S., Qasim M., Kang M.H., Kim J.H., *A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles*, Nanomaterials (Basel), 2019, 9, 12, 1719. doi:10.3390/nano9121719
146. Iravani S., Korbekandi H., Mirmohammadi S.V., Zolfaghari B., *Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods*, Res Pharm Sci. 2014, 9, 6, 385-406.
147. Nikam A.V., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A., *Wet chemical synthesis of metal oxide nanoparticles: a review*, Cryst Eng Comm, 2018, 20, 5091-5107. doi:10.1039/C8CE00487K
148. Groeneveld E., de Mello Donegá C., *The Challenge of Colloidal Nanoparticle Synthesis* In: de Mello Donegá, C. (eds) Nanoparticles. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014. doi:10.1007/978-3-662-44823-6_6
149. Sun L., Yuan G., Gao L., Yang J., Chhowalla M., Gharahcheshmeh M.H., Gleason K.K., Choi Y.S., Hong B.H., Liu Z., *Chemical vapour deposition*, Nat Rev Methods Primers, 2021, 1, 5. doi:10.1038/s43586-020-00005-y
150. Oliveira P.F.M., Torresi R.M., Emmerling F., Camargo P.H.C., *Challenges and opportunities in the bottom-up mechanochemical synthesis of noble metal nanoparticles*, J. Mater. Chem. A, 2020, 8, 16114-16141. doi:10.1039/D0TA05183G
151. Nagao H., Ichiji M., Hirasawa I., *Synthesis of Platinum Nanoparticles by Reductive Crystallization Using Polyethyleneimine*, Chem. Eng. Technol., 2017, 40, 1242-1246. doi:10.1002/ceat.201600656
152. Kim C., Lee H., *Change in the catalytic reactivity of Pt nanocubes in the presence of different surface-capping agents*, Catal. Commun. 2009, 10, 1305-1309.
153. Huff C., Biehler E., Quach Q., Long J.M., Abdel-Fattah T.M., *Synthesis of highly dispersive platinum nanoparticles and their application in a hydrogen generation reaction*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2021, 610, 125734.
154. Wang L., Wang H., Nemoto Y., Yamauchi Y., *Rapid and Efficient Synthesis of Platinum Nanodendrites with High Surface Area by Chemical Reduction with Formic Acid*, Chem. Mater, 2010, 22, 9, 2835-2841. doi:10.1021/cm9038889
155. Farrell B.P., Sevonkaev I.V., Goia D.V., *Preparation of Dispersed Spherical Platinum Particles with Controlled Size and Internal Structure*, Platin. Met. Rev., 2013, 57, 3, 160-168. doi:10.1595/147106713X667605
156. Liu L., Hu J., Wang Y.T., Wang K.J., Su L., *Preparation of Sub-Micrometre Size Platinum Particles via Chemical Reduction of Hexachloroplatinic Acid in Aqueous Solution*, Adv. Mater. Res, 2014, 1058, 48-51.
157. Islam Md.T., Saenz-Arana R., Wang H., Bernala R., Noveron J.C., *Green synthesis of gold, silver, platinum, and palladium nanoparticles reduced and stabilized by sodium rhodizonate and their catalytic reduction of 4-nitrophenol and methyl orange*, New J. Chem, 2018, 42, 6472-6478.
158. Beyribey B., Çorbacioğlu B., Altın Z., *Synthesis of Platinum Particles from H₂PtCl₆ with Hydrazine as Reducing Agent*, Gazi Univ. J. Sci., 2009, 22, 351-357.
159. Lim B., Jiang M., Tao J., Camargo P.H.C., Zhu Y., Xia Y., *Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals in Aqueous Solutions*, Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 189-200. doi:10.1002/adfm.200801439
160. Wang Q., Wang Y., Guo P., Li Q., Ding R., Wang B., Li H., Liu J., Zhao X.S., *Formic acid-assisted synthesis of palladium nanocrystals and their electrocatalytic properties*, Langmuir, 2014, 30, 1. doi:10.1021/la404268j
161. Forte F., Riaño S., Binnemans K., *Dissolution of noble metals in highly concentrated acidic salt solutions*, Chem. Commun., 2020, 56, 8230-8232. doi:10.1039/D0CC02298E
162. Reverberi A.P., Kuznetsov N.T., Meshalkin V.P., Salerno M., Fabiano B., *Systematical analysis of chemical methods in metal nanoparticles synthesis*, Theor Found Chem Eng, 2016, 50, 59-66. doi:10.1134/S0040579516010127
163. Zhang A., Cai L., Sui L., Qian D., Chen M., *Reducing Properties of Polymers in the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles*, Polymer Reviews, 2013, 53, 2, 240-276. doi:10.1080/15583724.2013.776587
164. Gosens I., Post J.A., de la Fonteyne L.J., Jansen E.H., Geus J.W., Cassee F.R., de Jong W.H., *Impact of agglomeration state of nano- and submicron sized gold particles on pulmonary inflammation*, Part Fibre Toxicol, 2010, 7, 1, 37. doi:10.1186/1743-8977-7-37

165. Javed R., Zia M., Naz S., Aisida S.O., Ain N.U., Ao Q., *Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects*, *J Nanobiotechnol*, 2020, 18, 172. doi:10.1186/s12951-020-00704-4
166. Campisi S., Schiavoni M., Chan-Thaw C.E., Villa A., *Untangling the Role of the Capping Agent in Nanocatalysis: Recent Advances and Perspectives*, *Catalysts*, 2016, 6, 12, 185. doi:10.3390/catal6120185
167. Koczur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S.E., *Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis*, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 17883-17905. doi:10.1039/C5DT02964C
168. Safo I.A., Werheid M., Dosche C., Oezaslan M., *The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes*, *Nanoscale Adv.*, 2019, 1, 3095-3106. doi:10.1039/C9NA00186G
169. Carabineiro Sónia A.C., *Supported Gold Nanoparticles as Catalysts for the Oxidation of Alcohols and Alkanes*, *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7. doi:10.3389/fchem.2019.00702
170. Zhao X., Chang Y., Chen W., Wu Q., Pan X., Chen K., Weng B., *Recent Progress in Pd-Based Nanocatalysts for Selective Hydrogenation*, *ACS Omega*, 2022, 7, 1, 17-31. doi:10.1021/acsomega.1c06244
171. Sankar M., He Q., Engel R.V., Sainna M.A., Logsdail A.J., Roldan A., Willock D.J., Agarwal N., Kiely C.J., Hutchings G.J., *Role of the Support in Gold-Containing Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts*, *hem. Rev.* 2020, 120, 8, 3890-3938. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00662
172. Astruc D., *Introduction: Nanoparticles in Catalysis*, *Chem. Rev.*, 2020, 120, 2, 461-463. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00696
173. Jeelani P.G., Mulay P., Venkat R.B., Ramalingam C., *Multifaceted Application of Silica Nanoparticles*, *A Review. Silicon*, 2020, 12, 1337-1354. doi:10.1007/s12633-019-00229-y
174. Bogdan J., Pławińska-Czarnak J., Zarzyńska J., *Nanomateriały w medycynie - właściwości ditlenku tytanu i perspektywy jego wykorzystania w terapii przeciwnowotworowej*, *Med. Weter.*, 2015, 71, 1, 18-23.
175. Haider A.J., Jameel Z.N., Al-Hussaini I.H.M., *Review on: Titanium Dioxide Applications*, *Energy Procedia*, 2019, 157, 17-29. doi:10.1016/j.egypro.2018.11.159
176. Gawande M.B., Branco P.S., Varma R.S., *Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies*, *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, 8, 3371-3393. doi:10.1039/C3CS35480F
177. Mehrabadi B.A.T., Eskandari S., Khan U., White R.D., Regalbuto J.R., *Chapter One - A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts*, *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2017, 61, 1-35. doi:10.1016/bs.acat.2017.10.001
178. Xie M., Zhang F., Long Y., Ma J., *Pt nanoparticles supported on carbon coated magnetic microparticles: an efficient recyclable catalyst for hydrogenation of aromatic nitro-compounds*, *RSC Adv.*, 2013, 3, 10329-10334. doi:10.1039/c3ra41161c
179. Barakat M.A., Al-Hutailah R.I., Qayyum E., Rashid J., Kuhn J.N., *Pt nanoparticles/TiO₂ for photocatalytic degradation of phenols in wastewater*, *Environmental Technology*, 2014, 35, 137-144. doi:10.1080/09593330.2013.820796
180. Khan M., Khan M., Kuniyil M., Adil S.F., Al-Warthan A., Alkathlan H.Z., Tremel W., Tahir M.N., Siddiqui M.R.H., Siddiqui M.R.H., *Biogenic synthesis of palladium nanoparticles using *Pulicaria glutinosa* extract and their catalytic activity towards the Suzuki coupling reaction*. *Dalton Trans.*, 2014, 43, 24. doi:10.1039/c3dt53554a
181. Huang H.X., Chen S.X., Yuan C., *Platinum nanoparticles supported on activated carbon fiber as catalyst for methanol oxidation*, *Journal of Power Sources*, 2008, 175, 1. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.107.
182. Wilson O.M., Knecht M.R., Garcia-Martinez J.C., Crooks R.M., *Effect of Pd Nanoparticle Size on the Catalytic Hydrogenation of Allyl Alcohol*, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128, 14. doi:10.1021/ja058217m
183. Park K.H., Jang K., Kim H.J., Son S.U., *Near-Monodisperse Tetrahedral Rhodium Nanoparticles on Charcoal: The Shape-Dependent Catalytic Hydrogenation of Arenes*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46, 7. doi:10.1002/anie.200603961
184. Pellegatta J.L., Blandy C., Collière V., Choukroun R., Chaudret B., Cheng P., Philippot K., *Catalytic investigation of rhodium nanoparticles in hydrogenation of benzene and phenylacetylene*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 178, 1-2.
185. Grilli M.L., Slobozeanu A.E., Larosa C., Paneva D., Yakoumis I., Cherkezova-Zheleva Z., *Platinum Group Metals: Green Recovery from Spent Auto-Catalysts and Reuse in New Catalysts—A Review*. *Crystals*, 2023, 13, 4, 550. doi:10.3390/cryst13040550

186. Falicov L.M., Somorjai G.A., *Correlation between catalytic activity and bonding and coordination number of atoms and molecules on transition metal surfaces: Theory and experimental evidence*, Proc. Nat. I. Acad. Sci. USA, 1985, 82.
187. Bzdziuch P., Bogacki M., *Emisja metali ciężkich do powietrza z autobusów miejskich w krakowie w latach 2010–2025*, Transport miejski i regionalny, 2018, 01, 18-25.
188. Trębacz H., Michno P., *The evaluation of platinum group metals (PGMs) and their recovery from car catalytic converters (Ocena zawartości platynowców i metod ich odzysku z samochodowych reaktorów katalitycznych)*, Structure & Environment, 2017, 9, 2, 133-147.
189. Pradeep T., *Nanochemistry of Silver Nanoparticles in Converting p-Nitrophenol to p-Aminophenol*, Textbook of Nanoscience and Nanotechnology, 2012.
190. Burnus Z., *Problematyka walidacji metod badań w przemyśle naftowym na przykładzie benzyn silnikowych*, Nafta-gaz, 2013, 2, 143-152
191. Jadhav U.U., Biswal B.K., Chen Z., Yang E.-H., Hocheng H., *Leaching of metals from incineration bottom ash using organic acid*, J. Sustain. Met., 2018, 4, 1, 115-125. doi: 10.1007/s40831-018-0161-9
192. Pathak A., Vinoba M., Kothari R., *Emerging role of organic acids in leaching of valuable metals from refinery-spent hydroprocessing catalysts and potential techno-economic challenges: a review*, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2021, 51, 1, 1-43. doi: 10.1080/10643389.2019.1709399
193. Lim C., Lückstädt C., Webster C.D., Kesius, P., *Organic Acids and Their Salts*, w Dietary Nutrients, Additives, and Fish Health, 2015. doi:10.1002/9781119005568.ch15
194. Lu Y., Wang W., Wang Q., Xu J., Wang A., *Effect of oxalic acid-leaching levels on structure, color and physico-chemical features of palygorskite*, Appl. Clay Sci., 2019, 183, 105301. doi:10.1016/j.clay.2019.105301
195. Zhu X.P., *The role of citric, lactic and oxalic acids in aluminium mobilization from some Polish and Chinese agricultural soils*, in: Pawloski L., Gonzales M.A., Dudzinska M.R., Lacy W.J. (Eds.), Chemistry for the Protection of the Environment 3, Environmental Science Research, 1998, 55, Springer, Boston, 297-311. doi: 10.1007/978-1-4757-9664-3_32.
196. Krishnamurty K.V., Harris G.M., *The chemistry of the metal oxalato complexes*, Chem. Rev., 1961, 61, 3, 213-246, 10.1021/cr60211a001
197. Verma A., Kore R., Corbin D.R., Shiflett M.B., *Metal recovery using oxalate chemistry: a technical review*, Ind. Eng. Chem. Res., 2019, 58, 34, 15381-15393.
198. Urbańska J., *Polarographic Behavior of Manganese(II) in the Presence of Oxalate Ions in Perchlorate and Sulfate Solutions*, Journal of Solution Chemistry, 2011, 40, 2, 247-260. doi: 10.1007/s10953-011-9649-7
199. Case D.R., Zubieta J., P. Doyle R., *The Coordination Chemistry of Bio-Relevant Ligands and Their Magnesium Complexes*, Molecules, 2020, 25, 14, 3172. doi:10.3390/molecules25143172
200. Tate S.S., Grzybowski A.K., Datta S.P., *The stability constants of magnesium citrate complexes*, J. Chem. Soc., 1965, 1965, 3905-3912. doi:10.1039/JR9650003905
201. Portanova R., Lajunen L.H., Tolazzi M., Piispanen J., *Critical evaluation of stability constants for α -hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes. Part II. Aliphatic 2-hydroxycarboxylic acids*, Pure Appl. Chem., 2003, 75, 4, 495–540.
202. Lee S.O., Tran T., Park Y.Y., Kim S.J., Kim M.J., *Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid*, Int. J. Miner. Process., 2006, 80, 2-4, 144-152. doi:10.1016/j.minpro.2006.03.012
203. Martínez-Luévanos A., Rodríguez-Delgado M.G., Uribe-Salas A., Carrillo-Pedroza F.R., Osuna-Alarcón J.G., *Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solutions*, Appl. Clay Sci., 2011, 51, 4, 473-477. doi:10.1016/j.clay.2011.01.011
204. Petrović S.J., Bogdanović G.D., Antonijević M.M., *Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in hydrochloric acid solution*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28, 7, 1444-1455. doi:10.1016/S1003-6326(18)64788-0
205. Szymczycha-Madeja A., *Kinetics of Mo, Ni, V and Al leaching from a spent hydrodesulphurization catalyst in a solution containing oxalic acid and hydrogen peroxide*, J Hazard Mater., 2011, 186, 2-3, 2157-2161. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.120
206. Rzelewska M., *Ekstrakcja Ru(III) i Rh(III) z wodnych roztworów chlorkowych za pomocą czwartorzędowych soli fosfoniowych*. Rozprawa doktorska, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska
207. Bernardis F.L., Grant R.A., Sherrington D.C., *A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes*. React. Funct. Polym. 2005, 65, 205–217
208. Pirogov A.V., Havel J., *Determination of platinum, palladium, osmium, iridium, rhodium and gold as chloro complexes by capillary zone electrophoresis*. J. Chromatogr. A 1997, 772, 347-355.

209. Wiecka Z., Rzelewska-Piekut M., Teresa M., Reis, Ismael M.R.C., Wieszczycka K., Regel-Rosocka M., *Pd(II) and Pt(IV) dispersive or non-dispersive extraction from model and real leach solutions with alkoxyimine-1-propylpyridinium derivatives*, Sep. Purif. Technol., 2023, 317, 123800. doi:10.1016/j.seppur.2023.123800
210. Wojciechowska I., *Właściwości ekstrakcyjne hydrofobowych N'-alkoksypirydynokarboksyimidoamidów względem jonów wybranych metali*, Rozprawa doktorska, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, 2022.
211. Crundwell F.K., Moats M.S., Ramachandran V., Robinson T.G., Davenport W.G., *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, 2011, Elsevier, 395-409. doi:10.1016/B978-0-08-096809-4.10031-0
212. Rzelewska-Piekut M, Wiecka Z, Regel-Rosocka M. *Studies on the Formation of Catalytically Active PGM Nanoparticles from Model Solutions as a Basis for the Recycling of Spent Catalysts*, Molecules, 2022, 27, 2, 390. doi:10.3390/molecules27020390
213. Tu W.X., Zuo X.B., Liu H.F., *Study on the interaction between polyvinylpyrrolidone and platinum metals during the formation of the colloidal metal nanoparticles*, Chin. J. Polym. Sci. 2008, 26, 23–33.
214. Kim C., Lee H., *Change in the catalytic reactivity of Pt nanocubes in the presence of different surface-capping agents*, Catal. Commun. 2009, 10, 1305–1309
215. Walbrück K., Kuellmer F., Witzleben S., Guenther K., *Synthesis and Characterization of PVP-Stabilized Palladium Nanoparticles by XRD, SAXS, SP-ICP-MS, and SEM*, J. Nanomater. 2019, 2019, 4758108.
216. Thirupathi K., Bérczy P., Somosvári B.M., *Impact of Corrosive Liquid on Trivalent Chromium over Aluminium Alloys*, J. Surf. Eng. Mater., 2017, Adv. Technol. 7, 51–60.
217. Wu Y., Wang D., Li Y., *Understanding of the Major Reactions in Solution Synthesis of Functional Nanomaterials*. Sci. China Mater., 2016, 59, 938–996.
218. Rocchetti L., Amato A., Beolchini F., *Recovery of Indium from Liquid Crystal Displays*. J. Clean. Prod. 2016, 116, 299–305.
219. Awadalla F.T., Molnar R.E., Ritcey G.M., *Recovery of Platinum Group Metals (PGM) from Acidic Solutions by Reduction Precipitation with Sodium Borohydride*, 1991, Patent CA2016492A1.
220. Graś M., Wojciechowski J., Lota K., Buchwald T., Ryl J., Lota G., *Correlation between partial inhibition of hydrogen evolution using thiourea and catalytic activity of AB5-type hydrogen storage alloy towards borohydride electrooxidation*, J. Alloys Compd., 2020, 829, 2020, 154553. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154553.
221. Atwan M.H., Northwood D.O., Gyenge E.L., *Evaluation of colloidal Os and Os-Alloys (Os–Sn, Os–Mo and Os–V) for electrocatalysis of methanol and borohydride oxidation*, Int. J. Hydrog. Energy., 2005, 30, 12, 1323-1331. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.010.
222. Biacchi A.J., Schaak R.E., *Ligand-Induced Fate of Embryonic Species in the Shape-Controlled Synthesis of Rhodium Nanoparticles*, ACS Nano, 2015, 9, 2, 1707–1720. doi: 10.1021/nn506517e
223. Gacem N., Diao P., *Effect of solvent polarity on the assembly behavior of PVP coated rhodium nanoparticles*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng., 2013, 417, 32-38. Doi:10.1016/j.colsurfa.2012.10.055.
224. Biacchi A.J., Schaak R.E., *Ligand-Induced Fate of Embryonic Species in the Shape-Controlled Synthesis of Rhodium Nanoparticles*, ACS Nano, 2015, 9, 2, 1707–1720. doi: 10.1021/nn506517e
225. Zeng X., Koshizaki N., Sasaki T., *A direct comparison of sizes characterized by TEM and AFM for Fe2O3 nanoparticles prepared by laser ablation*. Appl. Phys. A 1999, 69, S253–S255.
226. Martínez-Abad A., *Silver-based antimicrobial polymers for food packaging*. In *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging*; Lagarón, J.M., Ed.; Woodhead Publishing: Shawston, Cambridge, UK, 2011.
227. Hurtado R.B., Cortez-Valadez M., Flores-Lopez N.S., Flores-Acosta M., *Agglomerates of Au-Pt bimetallic nanoparticles: Synthesis and antibacterial activity*. Gold Bull. 2020, 53, 93–100.
228. Yu J., Guo Y., She S., Miao S., Ni M., Zhou W., Liu M., Shao Z., *Bigger is Surprisingly Better: Agglomerates of Larger RuP Nanoparticles Outperform Benchmark Pt Nanocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction*. Adv. Mater. 2018, 30.
229. Martins C.A., Fernández P.S., Troiani H.E., Martins M.E., Arenillas A., Camara G.A., *Agglomeration and Cleaning of Carbon Supported Palladium Nanoparticles in Electrochemical Environment*. Electrocatalysis 2014, 5, 204–212.
230. Maillard F., Schreier S., Hanzlik M., Savinova E.R., Weinkauff S., Stimming U., *Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 385–393.

231. Mäki-Arvela P., Murzin D.Y., *Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size*, 2013, Appl Catal A 451, 251–281. doi:10.1016/j.apcata.2012.10.012
232. Zhao Y., Liang W., Li Y., Lefferts L., *Effect of chlorine on performance of Pd catalysts prepared via colloidal immobilization*, Catal Today, 2017, 297, 308–315. doi:10.1016/j.cattod.2017.01.028
233. Cheng T., Chen J., Cai A., Wang J., Liu H., Hu Y., Bao X., Yuan P., *Synthesis of Pd/SiO₂ catalysts in various HCl concentrations for selective NBR hydrogenation: effects of H⁺ and Cl⁻ concentrations and electrostatic interactions*, ACS Omega, 2018, 3, 6, 6651–6659. doi:10.1021/acsomega.8b00244
234. García-Zaleta D.S., Torres-Huerta A.M., Domínguez-Crespo M.A., García-Murillo A., Silva-Rodrigo R., López González R., *Influence of phases content on Pt/TiO₂, Pd/TiO₂ catalysts for degradation of 4-chlorophenol at room temperature*, J Nanomater, 2016, 1805169. doi:10.1155/2016/1805169
235. Macino M., Barnes A.J., Althahban S.M., Qu R., Gibson E.K., Morgan D.J., Freakley S.J., Dimitratos N., Kiely C.J., Gao X., Beale A.M., Bethell D., He Q., Sankar M., Hutchings G.J., *Tuning of catalytic sites in Pt/TiO₂ catalysts for the chemoselective hydrogenation of 3-nitrostyrene*, Nat Catal, 2019, 2, 873–881. doi:10.1038/s41929-019-0334-3
236. Yu F., Wang C., Ma H., Song M., Li D., Li Y., Li S., Zhang X., Liu Y., *Revisiting Pt/TiO₂ photocatalysts for thermally assisted photocatalytic reduction of CO₂*, Nanoscale, 2020, 12, 7000–7010. doi:10.1039/C9NR09743K
237. Singer A., Barakat Z., Mohapatra S., Mohapatra S.S., *Chapter 13 - Nanoscale Drug-Delivery Systems: In Vitro and In Vivo Characterization*, Editor(s): Shyam S. Mohapatra, Shivendu Ranjan, Nandita Dasgupta, Raghvendra Kumar Mishra, Sabu Thomas, In Micro and Nano Technologies, Nanocarriers for Drug Delivery, Elsevier, Amsterdam, 2019. doi:10.1016/B978-0-12-814033-8.00013-8
238. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J., *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*, Chem Rev, 2004, 104, 9, 3893–3946. doi:10.1021/cr030027b
239. Grzeschik R., Schäfer D., Holtum T., Küpper S., Hoffmann A., Schlücker S., *On the overlooked critical role of the pH value on the kinetics of the 4-nitrophenol NaBH₄-reduction catalyzed by noble-metal nanoparticles (Pt, Pd, and Au)*, J Phys Chem C, 2020, 124, 5. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b07114
240. Kassem A.A., Abdelhamid H.N., Fouad D.M., Ibrahim S.A., *Catalytic reduction of 4-nitrophenol using copper terephthalate frameworks and CuO@C composite*, J. Environ, 2020. doi:10.1016/j.jece.2020.104401
241. Dong F., Guo W., Park S., Ha C., *Controlled synthesis of novel cyanopropyl polysilsesquioxane hollow spheres loaded with highly dispersed Au nanoparticles for catalytic applications*, Chem. Commun., 2012, 48, 1108–1110. doi: 10.1039/c1cc14831a
242. Tauber A., Schuchmann H-P., Sonntag C., *Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH*, Ultrasonics Sonochemistry, 200, 7, 1, 45-52. doi:10.1016/S1350-4177(99)00018-8
243. Peng Y., Fu S., Liu H., Lucia L. A., *Accurately determining esterase activity via the isosbestic point of p-nitrophenol*, BioRes., 2016, 11, 4, 10099-10111.
244. Piña S., Cedillo D.M., Tamez C., Izquierdo N., Parsons J.G., Gutierrez J.J., *Reduction of nitrobenzene derivatives using sodium borohydride and transition metal sulfides*, Tetrahedron Letters, 2014, 55 40, 5468-5470. doi:10.1016/j.tetlet.2014.08.068
245. Garba H.W., Abdullahi M.S., Jamil M.S.S., Endot, N.A., *Efficient Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Using Copper(II) Complexes with N,O-Chelating Schiff Base Ligands*, Molecules, 2021, 26, 5876. doi: 10.3390/ molecules26195876
246. Villavicencio M.P., Morales A.E., Peralta M., Sánchez-Cantú M., Blanco L.R., Anota E.C., García J.H., Tzompantzi F., *Ibuprofen Photodegradation by Ag₂O and Ag/Ag₂O Composites Under Simulated Visible Light Irradiation*, Catalysis Letters, 2020, 150, 2385–2399. doi: 10.1007/s10562-020-03139-6
247. Jakimska A., Śliwka-Kaszyńska M., Reszczyńska J., Namieśnik J., Kot-Wasik A., *Elucidation of transformation pathway of ketoprofen, ibuprofen, and furosemide in surface water and their occurrence in the aqueous environment using UHPLC-QTOF-MS.*, Anal Bioanal Chem, 2014, 406, 3667–3680. doi:10.1007/s00216-014-7614-1
248. Marchlewicz A., Guzik U., Smulek W., Wojcieszynska D., *Exploring the Degradation of Ibuprofen by Bacillus thuringiensis B1(2015b): The New Pathway and Factors Affecting Degradation*, Molecules 2017, 22, 1676. doi:10.3390/molecules22101676